①特許出頭公開 dana Para ⑩日本国特許庁(Jb) 平2-208355 **照特許公報(A)** -(4 (9)

斤内整理番号 NZZ OKO UZD 08 L 71/12 08 F 299/00 08 G 65/48 Solut. Cl.

码公開 平成2年(1990)8月17日

審査闘求 未翻求 闘求項の数 7 (全34頁)

硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物並びにこれを用いた複合 材料および報路体

の発明の名称

平1(1989)2月8日 平1-27556 3 なお 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工整株 神奇川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工築株 大阪府大阪市北区党岛浜1丁目2番6号 式会社内 t 会社内 丗 旭化成工整株式会社 弁理士 野婚 飲也 匯 넒 H ÷ 北 ィィ 柳 団 召 ₩ 8 8 # 4

優化性ポリフェニレンエーテル協蹈組成物 一枚びにこれを用いた複合材料および製品体 2. 特許替求の範囲 発明の名称

式で定義されるアリル茁および/またはプロバル ギル猫の平均質数帯が 0.1モル%以上 100モル% 1) (8) 下記一般式 (1) から検査的には成される 現化性ポリフェニレンエーテル協能であって、次 以下である現化性ポリフェニレンエーデル控配と

アリル基および/または

(X) 00T × プロパルギル猫の会やル型 フェニル語の全モル数

とを合有する製脂組成物であり、 (a)と(b) との 和を搭降として (a)成分が98~40宜量%、 (b)成 (b) トリアリルインシアヌレートおよび/また はトリナリルシアヌレート

分か.2~60哲概%である現代性ポリフェニレン

-427-

Q' + J' - H) エーテル協問組成物。

6

[ここで、R], R2, R3 およびR4 は各々地 あり、 $R_1 - R_4$ の少なくとも1つは水路以外で 立に水塩原子、アリル猫またはプロパルギル猫で あり、かつ $R_1 \sim R_4$ は周一でも異なっていても

魚であり、mが1のときQ′は水発原子を表わし、 で致わされる単位を含むボリフェイレンエーチル mが2のときり、は一分子中に2個のフェノール 性水酸苔を持ち、フェノール性水酸苺のオルト位 およびパラ位に迎合不塔性な殴役基を有する2官 ナリル缶および/またはプロパルギル苺で函換さ 伯性フェノール化合物の残器Qおよび/または、

[式中、mは1または2の整数であり、J′は-

(ここで、R₁ · R₂ · R₃ およびR₄ は各々独

立に水素原子、アリル基またはプロパルギル結で あり、 R1 ~ R4 の少なくとも1つは水路以外で

よい。)

コレンユーテル値は向じでも異なっていてもよ

2) 硬化性ポリフェニレンエーテル雑酯のアリル補 および/またはプロペルギル茶の平均配徴専が 0.5 モル%以上50モル%以下である諸水項1記載 の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

(ここで (1), (2), (3), (4) および [5] はそれぞれ能分解成分田、四、四、田 日およ

07 5 001

(1) + (2) + (3) + (4)

0.05≤

(2)

(2) 52 - 508322 (5)

から複数化ポリンメーフソメーサル協協措成物を クロロホルムにより23℃で12時街路超したときの クロロホルム抽出母から決定されるクロロホルム 抽出作ポリフェニレンエーテル数階組成物の重が 製硬化ポリフェニレンエーテル質励超成物を指導 として0.01哲母%以上5哲母%以下であり、かつ 数クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーアル数

び⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピー

ク面積を扱わす。)

3) クロロホルム砂粒出性ボリフェニレンエーチル 被配とクロロホルム協出性ポリフェーレンエーテ **小拉脂色氏をしから収る駅代ボリンューアンドー** テル粒脂組成物であり、腎硬化ボリフェニレン エーテル故臨趙成物は熱分解ガスクロマトグラ ノール、 @2.4.6-トリメチルフェノール、および **のトリアリルイソシアヌレートおよび/またはト** リアリルシアヌレートが最分解性生成物として生 ②2.8-ジメチルフェノール、③2.4-ジメチルフェ 成し、かつこれのO~回のピーク回復氏が欠の不 フィーによる分析で、田2・メチルフェノール、

脂組成物が次の一般式(ロ)で扱わされる単位な

よび、トリアリルインシアヌレートおよび/また はトリアリルアヌレートを含むことを特徴とする

訳代ポリンメニアンメードケ辺短部成物。

アリル話および/または プロパルギル語の会モル覧 中也四位是一

E

(b) トリアリルインシアヌレートおよび/また (8) と(b) との和を基礎として (8)成分が98~40 **白母%、 (b)収分が2~60回母%でおることを称** はトリアリルシアヌレートとを含有しており、 フェニル話の全モル数 做とする硬化性複合材料。

[式中、mは1または2の監数であり、] ピー教 Ĵ (H- ,(+ ,o

(ここで、Rj. R2, R3 およびR1 は各が独 女に水光原子、アリル枯またはプロパルギル枯で あり、 $R_1 - R_4$ の少なくとも1つは水禁以外で あり、かつR」~R。は四一でも異なっていても

あり、かつ $R_1 \sim R_1$ は同一でも異なっていても 一般式(1)から斑質的に構成される硬化粧ポリ。 4) 硬化件ボリフェニレンエーテル協動組成物と補 材とから成る配化性複合材料であって、製硬化性 ポリフェニシンエーテル樹脂組成物が、 (a)下記 フェニアンエーテル拉動であって、次式で完裁さ れるアリル猫および/またはプロパルギル猫の平

(以下余白)

均置彼中が 0.1モル%以上 100モル%以下でおる

現代在ポリフェニレンエーナル数指と

428

(*11

釦であり、mが1のともり、は水溶原子を変わし、 で毀わされる単位を含むポリフェニレンユーテル mが2のときり、は一分子中に2回のフェノール 性水酸苗を得ち、フェノール性水酸苗のオルト位 およびパラ位に取合不活性な医協語を育する2官 アリル揺および/主たはプロパルギル結で回鎖さ れたりを致わし、9′と結合した2つのポリフェ **コレンエーナル色は回じでも降なっていてもよ** 協性フェノール化合物の残器Qおよび/または、 ...

2) 現代代ポリフェイレンスーテルな短のアリル桜 および/またはプロベルギル猫の平均回数中が 0.5 モル%以上50モル%以下である研究項4記載 の硬化性複合材料。 8) 現代在ポリンュイアンスーテル独野超校教と規 材とから成る現化複合材料であって、盤硬化ポリ フェニレンユーナル協覧自成物がクロロホルム 非甘出在ポリフェニレンエーテル協図とクロロ **ホルム抽出性ポリフェニワンエーアル始配却収数**

甘とした0.01的位名以上5股位名以下かもり、や つ扱クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル 甘脂塩成物が次の一般式(ロ)で扱わされる単位 および、トリアリルインシアヌレートおよび/ま たはトリアリルシアヌレートを合むにとを特徴と する既化数合材料。

$$R_1 \xrightarrow{R_1} CR_1 R_1$$

$$CR_1 R_1$$

$$(II)$$

【ここで、R1. R2. Rg およびR4 は各々独 あり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水粧以外で あり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なっていても 立に水路原子、アリル猫またはプロパルギル猫で (.114

1) 硬化性ポリフェニワンエーテル協同単位物と格 材とが複合された取化な合材料と金属質とから成 ル数節組成物がクロロホルム非加山性ポリフェニ る質励体であって、質別化ポリフェニレンメーデ

レンエーチル故語とクロロホルム拉山牧ポリフェ〜

リアリルシアヌレートが熱分解生成物として生成 ノール、④2.4.6-トリメチルフェノール、および **切トリアリルインシアヌレートおよび/またはト** し、かつこれら田―⑮のピーク函数比が次の不等 ②2.8-ジメチルフェノール、③2.4-ジメチルフェ とから成っており、かつ熱分解ガスクロマトグラ フィーによる分析で、O2・メチルフェノール、 共を強たし、

100 ≤ 40

(ここで (1), (2), (3), (4) および び⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのビー [5] 出毛机ぞ机熬分解成分①,②,③,④お土 ク面数を扱わす。〕 かつ飯硬化複合材料をクロロホルムにより25℃で 12時間処理することによって得られるクロロホル ム抽出性ポリフェニレンエーテル故語組成物の重 が質硬化ポリフェニレンエーテル質問題成物を描

リメチルフェノール、およびのトリアリルインシ ニレンエーテル製脂組成物とから成っており、か ノール、@2.4-ジメチルフェノール、@2.4.6-ト **@2・メチルフェノール、◎2.8-ジメチルフェ** アタレートおよび/またはトリアリルシアタレー トが既分解生成物として生成し、からこれらO〜 つ熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、 ⑮のピーク回鶻比が次の不等式を改たし、

100 \$ 40

(ここで (1), (2), (3), (4) および [5] はそれぞれ熱分解成分囚, ②, ③, ④およ JOEには因する熱分解ガスクロマトグラムのピー ク面積を扱わす。) かつ奴殻圏体とクロロホルムにより28でで12時間 処理することによって得られるクロロホルム位出 **吐ポリフェニレンエーチル数階組成物の量が設設** 化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準とし

-429-

成物が次の一般式(ロ)で设わされる単位および、 ロロホルム協出作ポリフィーレンメーテル協協協 トリアリルインシアメワートおよび/またはトリ て0.01箇徴%以上5箇位%以下であり、かり粒ク アリルシアヌレートを合むことを特徴とする領局

及び放硬化性複合材料を硬化して得られる硬化数 合材料、並びに放硬化複合材料と金属箱とから成

る范围体に関する。 (従来の技術)

ル路間組成物と揺材とから成る限化性複合材料、

近年、通信用、民生用、国衆用等の低子機器の 分野における実설方法の小型化、高密度化への指 位は難しいものがあり、それに守った材料の因む もより優れた耐熱性、寸法安定性、電気物性が要 次されつつある。例えばプリント配路站板として は、純米からフェノール独脂やメボキツ独脂など の敷硬化性指脂を基材とした偏弱り数層数が用い

お心にが発明は、製造化粧ボリフォーワンユード

特間平 2-208355(4)

E

あり、R」一R。の少なくとも1つは水素以外で 【ここで、R₁ · R₂ · R₃ およびR₄ は各々独 立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基で あり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なっていても

(磁楽上の利用分野) 3. 點點の群笛な點形

1007

育するものの、鬼気特性、特に高温被領域での誤 気格性が感いという欠点を持っている。 この間題

られてきた。これらは各部の朱韶をバランスよく

テルが近年注目をおび瞬望り阻屈板への応用が試

みられている。

を解決する新しい材料としてポリフェニレン。

現代ポリフェニレンユーテル殻脂植成物に関する。 本兜男は、硬化性ボリフィバワンユーテル数版 組成物、および放出脂組成物を硬化して得られる

ポリフェイフンメーナルは破滅的な前で見ど色

として、2・アリル・6・メチルフェノールまた は2.6-ジアリルフェノールの重合体をJournal of Polymer Science 読, 第48億, 267頁(1961)に開 **示している。しかしながら、これらの単独田合む** は低分子曲体のみしか得られず、しかも得られた ポリヤーを勃然中に校師すると、2、3過程で歌 化して使用不能となる。

米因份许第12811993 号台上び同3422082 号には ルフェノールまたは2.6-ジアリルフェノールとの 共量合体が関示されている。この共宜合体は、分 ため無成形を行うことは不可値である。 かかる妖 2.8-ジメチルフェノールと2・アリル・6・メチ 子母は高いものの治験治院が硬化型度よりも高い 形性の改良方法として米国特許第8422082 号にお これはポリフェニレンエーテルの扱れた契稿特性 (低級戦争、低級転正接)を扱うだけでなく、副 熱性、耐薬品性の低下にもつながる。またこの硬 化体の引強り強度は、攻路例7に示されるように 28位/ばと極めて低い値であり、実用に耐えうる いては多曲の凹動類の辞用が試みられているが、

荷性に優れたエンジニアリングプラスチックでお り、耐熱性も比較的高い。しかしながらブリント **基板材料として利用しようとした場合、極めて** 以上の高温に帰されると既形を起こし、微絨的強 奴の着しい低下や、独居状因に回路用とした形成 気いハンダ耐熱性が要求されるため、ポリフェニ レンエーテル本来の耐熱性では没して十分とは言 えない。即ち、ボリフィイレンメーテルは 200℃ された網箔の戦離を引き起こす。またポリフェニ レンエーテルは、酸、アルカリ、熱水に対しては 強い低抗性を有するものの芳香族敗化水霖化合物 やハロゲン医模数化水素化合物に対する低抗性が 極めて聞く、これらの辞録に辞解する。

ポリフェニシンエーテルの勧修性と耐凝品性を テルの質中に強模性の質能器を導入しまらに硬化 改掛する方法の一つとして、ポリフェニレンエー させて硬化ポリフェニレンエーテルとして利用す る方法が投棄されているが、今のところ諸足すべ

ボッフェリアンユーテルが配形されたいる。これ は、2.6-ジメチルフェノールの蛋合体を用いて質 はフェニル番の 3.5位にピニル基を導入する方法 によって得られるものである。すなわち、このよ **シにして導入されたピール指は屈曲和の技権値や** ルの方容器に結合するため、硬化後は可算性に不 またこのよりレーは嵌段区の存むが良く、実権に 一方米国格許知4834742 号には、ピニル基間数 因合体のメチル基をピニル塔に収抜するや、また エーテル結合を介せず直接ポリフェニレンエーテ 300 で以上の高型を必要とするという欠点を持っ 見し、揺めて聞い材料となって奥用に耐えない。 2112

らは先にプロパルギル菌あるいはアリル語で配換 されたポリフェーレンユーテル、ならびに川恒結 ルを処町し、これらが硬化可能であること、そし て得られる硬化体は光影技技化水素治媒やハロ 以上のような問題点を解決するため、本発明省 合あるいは二世結合を合むポリフェニレンエーテ

- 15 -

(a) 下記一般式 (I) から収留的に類成される硬 化無ポリフェニアンエーデル登録であって、次以 ル基の平均置数率が 0.1モル%以上 100モル%以 で記録されるアリル描および/またはプロパルギ 下である現化性ポリフェニレンエーデル製配と 平均西拉华一

× 100 (\$) アリル猫および/または プロペルギル箱の会モル数

どを含有する樹脂組成物であり、 (4)と(b) との **右を描算として (a)成分が98~40国数%、 (b)成 分が2~60独位%である現代性ボリフェニフン** (b) トリアリルイソシアヌレートおよび/または フェニル語の金モル数 トリアリルシアヌレート

0 (式中、mは1または2の敷敷であり、1, は一 **メーテル松脂油の飲を担供する。** Q' + J' - H]

(以下余百)

周82 - 224147号、周82·269459号、周62·289480 **生を持つことを見い出した(特顧昭62-224146号、** 号、回88・211988号を参照)。しかしながらこれ 不治ではあるものの影れや反りが生じるため、プ リント語板材料として使用するにはなお耐凝品性 ゲン質徴災化水素溶媒に不治であり吸れた窮風物 らの取化体は、トリクロロスチレンや鉄路すると の改符が不十分であるという問題点があった。 [発明が解決しようとする課題]

レンエーナル設配担収物を提供しようとするもの 本処配は以上の単位に頗るた、ポリフェニアン エーテルの優れた説陶物性を保持しつつ、 耐凝品 性のより一角改善された新規な硬化ポリフェニ

(韓題を解決するための手段)

本発明者らは上述のような韓題を解決し、報曆 **材料として好道な材料を得る人へ残怠徴討を固む** た格果、本発明に到った。本発明は次に近く85 すなわち本発明の知1は、 つの発明より傾成される。

[ここで、R], Rg, Rg およびRg は各々独 あり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水路以外で $あり、かつR_1 ~R_4$ は同一でも異なっていても 立に水素原子、アリル落またはプロパルギル落で よい。)

低であり、mが1のときの、は水效原子を改むし、 性水酸描を持ち、フェノール供水酸描のオルト位 で扱わされる単位を含むポリフェニレンエーテル mが2のときり、は一分子中に2個のフェノール およびパラ位に低合不近性な置換基を有する2官 ナリル協および/またはプロパルギル協や図抜さ れたQを毀わし、Q、と結合した2つのポリフェ ゴフンメーテル値は回じかも既なっていてもよ 伯性フェノール化合物の残器のおよび/または、

フェニレンスーテル樹脂とクロロホルム抽出性 ボリフォリフンエーケル独配的氏的とから成る 質硬化ポリフェーレンエーテル勘路超成物は無分 ■2.4-ジメチルフェノール、 (B2.4.8-トリメチル トおよび/またはトリアリルシアヌレートが熱分 フェノール、および回トリアリガインシアヌレー 解ガスクロマトグラフィーによる分析で、①2-都虫成物とした生成し、かりこれのO~@のピー 硬化ポリブェニアンスーテル協協協政的であり、 メチルフェノール、図2.6-ジメチルフェノール、 ク回復比が次の不等式を踏たし、

(1) + (2) + (3) + (4)0.055

100 × 40

(ここで (1), (2), (3), (4) および [5] はそれぞれ他分解成分囚,囚,囚,囚およ び⑤に起因する無分解ガスクロマトグラムのピー ク固領を扱わす。)

早均質技略-テル質問と

アリル番および/または プロパルギル語の全モル数 フェニル器の会モル数

(b) トリアリルインシアヌレートおよび/また 専%、 (p)低分が2~智質自%であることを移棄 (a) と(b) の名を基準として (a)成分が88~40重 はトリアリルシアヌレートとを含有じており、 とする硬化性複合材料を提供する。

ケ部階部収包と描せてから成る現代複合はなら あった、奴役化ポリンスにレンスーナル数数超級 物がクロロホルム非粒出性ポリフェニレンメーチ **ナル協関組成物とから成っており、から能分解** @2:4-ジメチルフェノール、@2:4.8-トリメチル **井兜型の節4は、現代有ボリフェボレンメーナ ル数数とクロロボルム物出性ポリフェニレンエー** フェノール、および⑮トリアリルイソシアヌレー ガスクロマトグラフィーによる分析で、O2・ メチルフェノール、②2.8-ジメチルフェノール、

クロロホルムにより28℃で19時間処理したときの クロロホルム抽出争から快応されるクロロホルム 智田和 ポリフェーフンメーテ 小独 脂肪 仮数の負が 設硬化ポリフェニレンエーテル故監組成物を指導 として0.01箇皇%以上5 田豊%以下であり、から 質クロロホルム位出物ポリフェニワンメーテル語 脂組成物が前記一般式 (Ⅱ) で敷わされる単位お よび、トリアリルインシアヌレートおよび/また はトリアリルシアヌレートを合むにとを称数とす る硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供

本苑町の第3は、硬化性ポリフェニレンエーデ ル設監組成物と抵対とから成る硬化性複合材料で あって、弦硬化性ポリフェニレンエーテル始胎組 **成物が、 (8) 徳昭一義式(1) やっ実質色に依成** される硬化性ポリフェニレンエーテル協能であっ て、次式で定義されるアリル番および/または プロパルギル基の平均置復母が 0.1モル%以上 100 ホル%以下かおる既代知おリンェリンソイー

- 20 -

トおよびノまたはトリアリルシアヌレートが無分 **蘇牛収包として生成し、からこれら囚~⑮のピー** ク固数氏が穴の不容式を強たし、

(1) + (2) + (3) + (4)0.05≤

100 \$ 40

(ここで [1], (2), (3), (4) および [5] はそれぞれ熱分解成分①, ②, ③, ④およ び⑤に起因する船分解ガスクロマトグラムのピー

つ覧クロロホルム抽出在ボリフェニレンエーテル が奴隶化ポリフェニアンエーテル被訟組成物を補 降として0.01質量%以上5重費%以下であり、か 数数数収包が次の一般式(ロ)で致わされる単位 および、トリアリルイソシアヌレートおよび/ま たはトリアリルシアヌレートを合むことを特徴と かつ数硬化複合材料をクロロホルムにより23℃で IS時間処理することによって得られるクロロホル ム智田作ポリンェニレンエーテル効能越収数の食 ク酒飯を扱わす。〕

⑤トリアリルイソシアヌレートおよび/またはト し、かっこれらO~Oのピーク面徴比が次の不尊 合材料と金属指とから成る質固体であって、接顧 ルム非怕出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロ ロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル協覧組成 物とから成っており、かつ彫分階ガスクロマトグ ②2.8-ジメチルフェノール、③2.4-ジメチルフェ ノール、@2.4.8-トリメチルフェノール、および リアリルシアヌレートが転分群生収替として生成 エーテル協盟組成物と基材とが複合された硬化技 化ポリフェニレンエーテル協商組成物がクロロホ 最後に本路明の第5は、現代性ポリフェニレン ラフィーによる分析でO2・メチルフェノール、 式を踏たし、

(ここで (1), (2), (3), (4) および

レンエーテルであって、改式で定義されるアリル 払および/またはプロパルギル茲の平均置換率が 0.1 モル%以上 100モル%以下のものを指す。 示也的故事!

アリルおおよび/またはプロパルギル語の全モル数 フェニル話の全モル数

× 100 (%)

一般式(1)において、mは1または2の盤数 老师事。 また 』 、は、 一般式

3

Q' (J' - H)

かつれ」~れ。は四一であっても異なっていても で致わされる単位を含むボリフェニレンユーチル R1 -R4 の少なくとも一つは水淋込外であり、 頃子、フリル猫、またはプロパルギル猫であり、 値を示し、ここでRI~Riは各々独立に水幣 よい。ロ、は、mが1のとき木袋原子を及わし、

[5] はそれぞれ熱分解成分田。②、③、④右よ JOCEは因する熱分解ガスクロマトグラムのピー

成物が前記一般式(II)で変わされる単位および、 ロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル製脂類 トリアリルインシアヌレートおよび/またはトリ かつ装貨商体とクロロホルムにより28℃で12時間 処理することによって得られるクロロホルム抽出 年ポリフェーレンメーテル数階組成物の歯が被唆 化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準とし 午0.01回根%以上5個個%以下かあり、かり数ク アリルシアヌレートを合むことを特徴とする徴層 体を短供する。.

以上の5つの発明について以下に詳しく説明す

ナル協脂組成物の (a)成分として川いられる硬化 在ボリフェーフンサードル強能とは、下記一般式 またはプロパルギル基で国換されたポリフェニ 本路明の第1である硬化性ボリフェニレンエー (I) から実質的に韓氏されるアリル基および/

びパラ位に国合不活性な顕微語を有する2官館性 フェノール化合物の残器Qおよび/または、アリ ル基および/またはプロパルギル基で回換された Qを表わす。またmが2のとき、Q′と結合した 2つのポリフィニレンスーテル値は回じでも異 mが2のときは一分子中に2個のフェノール依木 賢善を持ち、フェノール性水酸基のボルト位およ なっていてもよい。

Qで表わされる2首信性フェノール化合物の代 数的な例としては、次の2種の一般式で扱わされ る化合物群が挙げられる。

 $(式中、A_1, A_2$ は同一または異なる段格数 「~4の直鎖状アルキル基を表わし、Xは脂肪数 女化水素残堪およびそれらの配御祭禪体、アラル スルポニル基、カルポニル基を投わし A g と直接 格合した2つのフェニル茲、A2 とXの結合位置 はすべてフェノール性水酸甚のオルト位およびパ **成化水転数岩およびそれらの回旋跳路体、岩溶板 キル揺およびそれらの間被緊滞体、酸素、減粒、** ラ位を示す。)

[式中、旧は1または2の慇懃であり、1は次の 一般式で致わなれる単位から仮るポリフェニレン 4 1-日]

nが1のときQは水林原子を扱わし、mが2のと きなは意見一数式(Ⅱ-a). (Ⅱ-p)の2首部製 で致わされるボリフェニレンエーテルを右傾金属 でメタル化する工程および、アリルハライドおよ びノまたはプロパルギルハライドで回換反応する 工程より成る方法を挙げることができる。また、 フェノール化合物の残器を設わす。) 第2の製造方法として、一般式

[式中、mは1または2の整数であり、1′は一

$$\begin{pmatrix} CH_2 & -CH_2 & -CG_2 & -CG_2 & -CG_2 & -GG_2 \\ CG_3 & CG_3 & -GG_3 & -GG_3 & -GG_3 \end{pmatrix}$$

事が体げられる。

脂、あるいは上記の2官的性フェノール化合物 Q ← H) 2 の共存下に2.6-ジメチルフェノール 一般式 (I) の嵌化柱ポリフィゴレンエーチル またはプロパルギル器で配換反応して得られる説 ル苺で回接反応して待らえる拉路を挙げることが **独取の具体倒としては、ポリ(2.8-ジメチル・** を置合して得られた2官能性ポリフェニレンエー テルをさらにアリル番および/またはプロパルギ |・4-フェニレンエーテル) をアリル故および/ てなる。

ものではないが、例えば特励昭82-224146 号、同 82-224147号に関示された方法を挙げることがで 一数式(1)の顕化粧ポリフェーレンユーポル 樹脂を製造する方法としては、特に限定される きる。すなわち、第1の方法として、一般式

量であり、mが1のときΩ。は水紫原子を扱わし、 (ここで、Rg. Rg. Ry およびRg は各ヶ独 で扱わされる単位を合むポリフェニレンエーテル の2官館性フェノール化合物の残器および/また 付加させる工程および金属アミドで聞ハロゲン化 の少なくとも1つはアリル描であり、かつ $R_5 \sim$ から奥質的に構成されるアリル装置後ポリフェー レンエーチルのアリル湖の二気結合にハロゲンを 水煮させる工程より成る方法を挙げることができ 立に水素原子またはアリル器であり、R₅ ~R₈ は、アリル猫で回復されたOを扱わす。〕 Rgは同一でも異なっていてもよい。)

一般式(1)の限化性ポリフェニアンエーテル 松脂の分子型については特に制限されず、低分子

耐概品性の改善が不十分となるので好ましくない。 数式(1)の際代件ポリフェーレンエーナル協覧 のアリル揺および/またはプロパルギル袪の平均 あることが好ましく、より軒道には 0.5モル%以 上50モル%以下の範囲である。ここで言う平均置 後年とは、フェニル苔の全モル数に対するアリル 話および/またはプロパルギル茲の全モル数の比 として定義され、最大で 400モル%である。平均 置復年が 0.1モル%を下まわると彼迹するキャス ティング法による成職性が低下したり、硬化後の また 100モル%を組えると硬化後において非常に 置換事は 0.1モル%以上 100モル%以下の範囲に 本発明の樹脂組成物を得るにあったっては、 **高くなるのでやはり好ましくない。**

本覧列の第1である硬化性ポリフェニレンエー テル数配组収包の (b)収分として用いられるトリ

過名の路根プレンドまたは溶液気合の方法による。 2~80無債%の億囲が評過である。 (1)収分が2 哲盤光未満では耐寒品性の改巻が不十分であり軒 ましくない。逆に80笛量%を越えると認電特性が 低下し、また硬化数において非常に助い材料とな るので肝ましくない。さらには彼で述べるキャス ティング社で成職したり、本発明の第3として逃 くろように指対と複合化したりすると、恐くかり 上記の (a). (b) 2つの成分より本発明の第1 この数、これらの成分の色にその用途に応じて所 盟の性能を付与する目的で本来の性質を扱わない 範囲の気の光質材や添加剤を配合することができ る。充填付は繊維状であっても粉末状であっても よく、ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維 質母、ガラスピーズ、ガラス中空球などを挙げる カーボンブラック、シリカ、アルミナ、タルク、 故国の人たりいた女なとなるので呼せしくない。 の財政組成的を得る方法は特に廃棄されないが、 ボロン観線、セラミック観線、アスペスト超低、

ルシアヌレートとは、次の構造式で数される3官 ナリルインシアヌレートおよび/またはトリアリ 信性モノマーである。

なく、両者を任意の割合で混合して使用すること 本題明を実施する上においては、トリアリル インシアヌレート (N) およびトリアリルシアヌ レート (V) はそれぞれ単独で用いられるだけで も可能である。 上記の2つの成分の配合割合は、両者の和を 法 申として (a) 成分が98~40質量%、 (b) 成分が

整安院站、羅戡站、排机防止站、可塑剂、颜料、 数数、治色剤などを開始することができる。

钎ましくない。ラジカル開始初の代数的な例を 梅げると、ペンソイルパーオキサイド、クメンハ ルパーオキサイド、ロ、ロ、・ピス(t - ブチル またこの樹脂組成物は、後述するように熱勢の 手段により梁楹反応を超こして硬化するが、その 際の過度を低くしたり架橋反応を促進する目的で 触媒としてラジカル関始剤を含有させて使用して もよい。関始剤の好ましい母は、 (a)成分と (b) 成分の社 100倍虚部に対して 0.1~10倍最新の色 聞でおり、より好ましくは 0.1~5盤盆筒の紅田 である。 因始対が 0.1位曲光米減では限化が十分 行なわれず、配鰲昭性が不十分となるので呼まし くない。逆に10重盘%を越えると、固始剤が残存 して親亀特性を低下させたり陥い材料となるため イドロバーオキサイド、2.5-ジメチルヘキサン・ 2.5-ジハイドロパーオキサイド、2.5-ジメチル・ 2.5-ジ(t - ンチルバーオキシ)へキシン・3、 ジ・セ・プチルパーオキサイド、ヒ・プチルクミ

パーギギツ・E・インプロパル) ペンガン、2.5~ ジメチル・2,5-ジ(t・フチルバーオキシ)へキ オクタン、2.5-ジメチル・2.5-ジ (ベンゾイル サン、ジクミルパーオキサイド、ジ・t・ブチル **パーオキサイド、トリメチルシリガトリフェニル** シリルパーオキサイド等の追儺化物があるがこれ 2.8-ジメチル - 2.3-ジフェニルブタンもラジカル パーオキシインフタレート、1・ブチルバーオキ ツベンンメート、2,2-ピス(t・レチガバーメキ シ) フタン、2.2-ピス(t・ブチルパーオキシ) パーオキシ) ヘキサン、ジ (トリメチルシリル) らに股余されない。また過酸化物ではないが、 関始剤として利用できる。

上記の成分を溶液混合する費用いられる溶媒と しては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリク ロロスチンンなどのくロゲン四夜炭化水味やベン せン、トルエン、キシレンなどの方香飯段化水素 などのうちから選んだ単独または現合的類が挙げ られる。これらの俗葉中に辞かしたり分数させた りした上記の樹脂組成物をキャスティング柱によ

度、より釘ましくは1分~3時間である。この観 度に広じて選ばれる。また時間は1分~5時間登 化反応の程度は示差走査無益計や赤外吸収(以下 とかできる。加熱による場合特に限定するもので は 150℃~300 ℃の範囲であり、配位憩の分解値 1 Rと感染する) スペクトル故により追踪するこ はないが、過度は 100℃~350 ℃、より好ましく とが可能である。

ある。第2の格徴は貯蔵安定性に受れる点であり、 つきのないフィルムが得られ、取り扱いが谷島で 以上述べてきた本発明の第1である硬化性ポリ と、まず第1にキャスティング技による成蹊性に ナルでは治媒成類性がほとんど認められないのに 治液状またはフィルム状でゲル化することなく長 フェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をまとめる 宛れたいる点にある。首称のボッフェリアンメー 対し、本発明の設備裁及物では平衡で投配にくた 類間保存可能である。そして知りの特徴は、ガラ ス院移出度が低く選動性に優れるため、熱成形が 行いやすい点にある。

りフォルム杖に展形することができる。

特間平 2-208355(10)

溶験の癖の温度は、核樹脂組成物のガラス転移温 度以上硬化開始程度以下の範囲で選ばれる。 一粒 パルギル猫の効果により、これらの官能器を持た ないポレフェニレンエーテルと比較してガラス転 移温度が約 140℃~約210 ℃と大旨低く、熱成形 果も死頃するため、ガラス転移温度は80~160 で の範囲となり、低湿においても取者な流動性が認 このようなキャスティング法以外の賦形方法 テルの樹脂の場合、アリル猫および/またはブロ に有利である。 さらには本発明の故臨組成物にお たはトリアリルツアメレートが凹断がとしての効 インジェクション 成形、トランスファー成形、 枦 田成形、プレス成形等の方法が利用できる。加林 式(1)で表わされる硬化性ポリフェニレンエー いては、トリアリルインシアヌレートおよび/キ としては通常の加熱溶酔による方法が挙げられ、 その七、蛇叔芴に一端加性となったいめ。

あり、熱、光、電子鏡等による方法を採用するこ 本発明の樹脂組成物を硬化させる方法は任故で

96 -

エーテル樹脂組成物について説明する。この硬化 ボリフェニレンエーテル樹脂組成物は、本発明の 咎1として浴へた硬化柱ボリフェニレンエーテル 次に本党明の第2である現代ボリフィニレン 樹脂組成物を加熱等の方法により硬化することに よって掛られるものである。

リウェニレンエーテルおよび、トリアリルイソジ 質硬化ポリフェニレンエーテル故脳坦成物がポ **ナヌレートおよび/またはトリアリルシTヌレー** トから成る組成物を硬化させたものであるという ことについては、例えばIRスペクトル法、固体 スペクトル法(いわゆるCP・MAS)、能分解 ガスクロマトグラフィー等の分析手法により実証 することができる。特に熱分解ガスクロマトグラ ニレンエーチルを用いた類似の硬化体との区別も の高分解値技磁気共鳴(以下NMRと略称する) フィーは非常に有効な解析手段であり、ポリフ

ル故脂組成物を不活性ガス雰囲気下、 590℃で すなわち、本発明の硬化ポリフェニレンエーデ

ことができる。また恐怕烈としては、酸化防止剤

-436-

ノール、@2.4.8-トリメチルフェノール、および ⑤トリアリルインシアヌレートおよび/またはト リアリ ルツアメレートの 5 経数ない しは 6 独型の 特徴的な熱分解生成物が生成し、これらの生成量 ◎2.8-ジメチルフェノール、◎2.4-ジメチルフェ 4秒回発分解すると、田2・メチルフェノール、

(1) + (2) + (3) + (4)(2) 0.05

100 ≤ 40

という関係が特に成立する。ここで(1)~ (5) はそれぞれ熱分解成分の一個に超因する熱分解が スクロマトグラムのピーク面包を扱わす。上記の ●分解用収拾のうち囚→囚はボリフェニアンエー テルに起因する生成物であり、その生成機構に ついては倒えば、Journal of Applied Polymer Science 75, 第22色, 2881页(1978)に詳智に整告 されている。

本発見の第1として処敗した限化性ポリフェニ

マトグラフのキャリヤーガスと共通で利用できる。 熱分解させる数の試料の形状としては、再現性を すれば本分析を行うにあたっては十分である。不 括性ガスとしてはヘリウムまたは窒素がガスクロ 良くする目的で数数末化することが好ましい。

ガスクロマトグラフの分離カラムとしては、上 治の5つないし6つの乾分群虫及智が抗会に分除 メチルシリコーン系の非価性カラムないしはこれ と同程度の非価性を有するカラムが最も良好に使 あってもキャピラリーカラムであっても且く、特 またカラム型度についても特に限定する趣旨はな いが、独自付近から毎分10℃ないし20℃ずつ昇哉 用できる。カラムの形状としては充筑カラムで できればよく、特に限定されるものではないが、 に後者は分離館が使れており良好に使用できる。

本分析でガスクロマトグラフの被出路として利 用できるのは、熱伝導質型検出器(TCD)と水 核校イギン化型校出路(B I D)であり、町田分 好数質(MS)と接続して無分解GCMSとして

するのが分析時間が短縮できて有効である。

-437

先の不勢式で計算される値が0.05未満の場合には トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリ アリルシアヌレート⑤の歯が不足し、鼓燥品性の 改善が不十分となって好ましくない。逆に不够式 の占める割合が大きくなると、それに対応して の値が40を超えると、誘電特性が低下したり陥い ヌレートおよびノまたはトリアリルシアヌレート レンエーテル拉雷組成物中のトリアリルイソシア □~④の生成量に対する⑤の生成量が増大する。 材料となるので好ましくない。

る熱分解の方法は、本発明の実施する上で特に限 定されるものではなく、加熱フィラメント街、加 整が治、超風波跳躍白紫視、ワーナー白髪抗都も らゆる方法が利用できる。 特に南周波誘導加熱法 (キュリーボイントパイロウイザー) は学院に出 この熱分解ガスクロマトグラフィーに用いられ 遊な加熱が可能であり、かつ得られる強度が正確 で再現性があるため本分析に最適である。

的えば不否在ガス多田気下、 590℃で4秒間加熱 熱分解条件は、特に限定するものではないが、

利用することも可能である。また定性を目的とし てフーリエ変換型IR (FT-1R)を検出器代 りに用いることもできる。

気ボリフェニレンメーテル数数とクロロホルム位 ム柚出年より決定できる。ここで言うクロロホル ム抽出年とは、弦硬化ポリフェニレンエーテル数 脂組成物をクロロホルム中に23℃で12時間投資し て伴られる色であり、製物脂類成物のクロロホル 本発明の硬化ポリフェニレンエーテル故路組成 トグラフィーと並んで有効な方法は、クロロホル ム抽出物の解析である。本発明の硬化ポリフェニ アンメーテル被配組収包は、クロロホルム非抽出 田柱ボリフィーレンエーテル協協組成物とから 成っており、このうちクロロホルム抽出性ポリ フェニレンエーテル協能組成物の母をクロロホル 物の構造を解析する手法として熱分解ガスクロマ ム政治師の狙さを払替として次式に従って計算さ

(以下余日)

クロロホルム抽出母ー

で数わされる単位および、トリアリルインシアヌ レートおよび/またはトリアリルシアヌレートが

特閣平 2-208355(12)

(X)00T × クロロホルム投資前の知さ

クロロホルム政役員の値さ

合まれる。

. (E)

復設化ポリフェイフンエーテル協協組成物の形状 ロロホルム抽出年の軒ましい位の範囲は0.01 田田光以上5田四光以下である。0.01田田光米賞 の場合は、硬化体が聞くなり好ましくない。逆に やはり好ましくない。クロロホルムに反驳させる 5 質量%を越えるときは誤数品性が不十分であり としては、クロロホルムの聡去しやすさを考慮し てフィルム状または粉末状が最も好ましい。

あり、かつ $R_1 - R_4$ は周一でも異なっていても

とい。)

本発明におけるクロロホルム抽出性ポリフェニ アンメーテケ粒脂質氏物は、本兜眼の第1ではく た硬化性ポリフェニレンエーテル協能組成物のう ち硬化過程において硬化反応に十分寄与できな かった成分が抽出されたものである。しかし従う ロロホルム協出性ポリフェニレンエーテル協覧机 成物の超成は、必ずしももとの硬化性ポリフェニ **アンメーナル松脂組成物の協成と一致するわけた**

(ここで、R₁ , R₂ , R₃ およびR₄ は各々数 女に大会原子、アリル袖またはプロパルギル袖で あり、RI~R の少なくとも1つは水森以外で

> アンメーテル製脂的成物中には、次の一般以(ロ) **ホルム抽出在ポリフェニアンスーナル故語超成物** の代りに狙クロロホルムを用いて行うこともで きるが、この場合抽出物の狙うロロホルム溶液の 本発明にかかわるクロロホルム抽出性ポリフェニ クロロホルム抽出年の測定は、クロロホルム N M R スペクトルを固定することにより、クロロ の成分およびその構造を知ることが可能である。

フンスーチルむトリアリルインシアメレートおれ はなく、一般式(11)で致わされるポリフェニ びノまたはトリアリルシアタレートの比略は関わ ない。また一般式(Ⅱ)で汲わされるポリフェニ アンスーナルの平均回復替についたも、本鉛明の 数】に示した (a)収分の硬化性ポリフェニレン エーテル協闘の平均関技等に一致するわけではな い。さらに、 (4)成分中のの、で致わかれる大権 または2官旅社フェノール化合物の残器について は、抽出物中に確認できてもよく確認できなくと も抜わない。これらのクロロホルム台出和ボリ フェニレンエーテル超階超成物の構造確認の手段 たしたは、哲説の袖り N M K スペクトル欲が位咎 であるが、その中でも特に「H・NMRが有効で ある。またIRスペクトル法も利用できる。

以上述べてきた本発明の第2である硬化ポリ レメニレンメーテル協盟協成物の特徴をおわめ と、まず部1は、その倒れた関連品性である。ト **リアリルインシアメレートおよび/またはトリア** リルシアメレートを合まないポリフェニレンユー

であり、プリント拯疫等の材料として有用である。 テルのみの現化体が、トリクロロエチレン中での 黄芩により巻しく豚磨し、外類の敷化が指だしい は、ポリフェニレンエーテルの優れた認知的性 さらに本斑型における硬化反応は、硬化性ポリ フェニレンエーテル独唱中のアリル様やプロバ ルギル袖および、トリアリルインシアヌレートお のに対し、本発明の取化ポリフェニレンメーナル **外類の変化も認められなかった。また第2の特徴** (低誘電母、低誘電正接)が扱われていないこと よび/またはトリアリルシアヌレート中のアリル 胡の体包反応によって超こるため、エポキシ協能 ガス等の阻生物が生成せず、均一でボイドのない 故節組成物は同じ処理を施しても影測は小さく、 フィルム、シート、政形品が許られるという称領 やポリイミド協脂の様に節合反応に超因する水、

次に本発明の第3である硬化性複合材料につい て説明する。この硬化性複合材料は、本発明の第 1 よしたおくた殴化和ポリフェにレンユーサル物

ベスト布、金属繊維布およびその貼合成もしくは は不穏市:毎市、麻布、フェルトなどの天然観像 明に用いられる揺杖としては、ローピングクロス トなどの各種ガラス布:セラミック繊維布、アス ポリエステル繊維、アクリル繊維、全芳香飲ポリ アミド協語などの白成磁器から称られる鍵治さた か、それぞれ単独で、あるいは2種以上的せて用 脂組成物と揺がとからなる複合材料である。 本発 クロス、チョップドマット、サーフェシングマッ 紙・ガラス配섭紙などの天然セルロース発布など 天然の整線模型布:ポリアニルアルコール機能、 作:カーボン観曲布:クラフト棋、コットン棋、 いられる。

エーテル協励組成物と上記の基材を複合化する方 拡としては、質益脂組成物を収送のハロゲン配換 政化水気や労労政政化水気などのうちから過んだ 平衡または総合命称に治解させ、路材に合扱させ た彼の位する方柱がとられる。也段は固な投資 (ディッピング) 女たは衛布によって行なわれる。 本島配の数1に示した殴化和ボリンメニンン

基材が5型虫%より少なくなると複合材料の硬化 が100回畳光より多くなると複合材料の配気特性が 彼の寸柱安定性や沓度が不十分であり、またぬ材 さらに汗ましくは80~80日日%とするのがよい。 485~10日町名、より戸ましくは80~20位庫名、 劣り好ましくない。 以上がくてきた本部型の努ってある現代和製合 **材料の毎役としては、本地別の知1で述くた限代** 性ポリフェニレンユーデル位配品収物の物質がや のままあてはまる。すなわち、その知1の物質は **取れた代数和、投団のPin語和、スポンキの無い数** り扱い性の良さであり、第2に貯蔵安定性であり、 知3に使れた形成形体である。 次に本発明の知るである現代数合材料について した私人が現代ボジレメルアンメーテク数配出点 他と猫材とから成る複合材料であり、他に履信す 料を加熱等の方柱により硬化することによって得 ることができる。例えば放硬化性複合材料を複数 協明する。この現代複合材料は、本発明の好2と るものではないが、本題明の第3の硬化性復合材

胎組成および樹脂量に顕散することも可能である。 を用いて含役を綴り返し、最終的に希望とする樹 含徴は必要に応じて複数回繰り返すことも可能で あり、またこの野組成や種質の異なる複数の辞徴

もよい。 弱粒剤の好ましい母は本類男の第1と 司なで、 (a)成分と (b)成分の包を基準として 0.1 ~10眞豊郎、より野ましくは 0.1~5恒豊郎 である。国的堂の街に回的に応じて他然の光質が 本処別の第1の現代性ポリフェニレンメーテル 斑腎組成物と同様、 (a)成分の硬化性ポリフェニ フンメーナグ協問が98~40知由%、 (4)収分のト リアリルイソシアヌレートおよび/またはトリア **均述の関始剤がさらに第3の成分として配合して** リケンアメフートダム~80回転光の監合にあり、 本発明の現代性数合材料に通した樹脂組成は、 や数加熱を配合することもできる。

本発明の硬化性複合材料における基材と微脂成 分の配合比は特に限定されるものではないが、基 **さらに好ましくは20~10風母%に対し、玆間瓜分 村5~90笹豊光、より年ましくは10~80超量光、**

1.48

牧型な合わせ、加熱加圧下に各層関を被徴せしめ 3 と同時に熱硬化を行い、所盟の厚みの硬化複合 は鮮を得ることができる。 粒屑に敷して、本類明 の知したして浴くた誠た和ボッレドリアンメード ル樹脂組成物をフィルム状に関形したものを上述 また一度被徴硬化させた硬化複合材料と硬化性複 テル樹脂組成物を組み合わせて新たな陽謀成の限 の硬化性複合材料と組み合わせて用いてもよい。 合材料および/または硬化性ポリフェニレンエー 化妆合材料を得ることも可能である。

圧力 0.1~1000kg/cg、時間1分~5時間の結固、 、質廉成形の現代は、当体をアフス勢を用い回場 に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよ い。すなわな、もつかいめ短層成形してはた来級 化あるいは半観化の複合材料を、熱処理または別 の方法で処理することによって硬化させることが より好ましくは、 過度 150~300 で、圧力1~ 200 克/山、時間1分~3時間の結開で作えばよ できる。成形および硬化は、遺成 100~350 で、

より多くなると硬化道合材料の転気特性が劣り好 の配合比は特に限定されるものではないが、基材 5~80位収%、よりがましくは10~80位位%、さ でに守ましくは20~10位者名に対し、独語氏分を 材が5%より少なくなると硬化複合材料の寸磁安 本強明の硬化複合材料における基材と樹脂成分 35~10回旬%、より钎ましくは80~20回旬%、さ らに好ましくは80~30気息%とするのがよい。 祐 定性や強度が不十分であり、また基材が90重量% ましくない。

基材との複合材料であるので、本発明の第2で数 本発明の硬化複合材料は、本発明の第2として **過々た硬化ポリフェニアンエーテル坩密組成物と** 明した紋硬化ポリフェニレンエーテル数脂組成物 の特徴をそのまま当てはかることができる。すな わち、本知明の硬化複合材料の樹脂成分は、クロ ロホルム非袖出性ポリフェニレンエーテル製脂と クロロホケム指出有ポリフェパアンメードル数配 苗氏也っから氏の見んようフェイフンメードの拉 智설成物であり、質硬化ポリフェニレンエーデル

り短クロロホルム抽出和ポリフェニアンゼーチル 協調組成物が次の一般式 (II) で扱わされる単位 および、トリアリルインシアヌレートおよび/末 たはトリアリルシアメレートを含むことを特徴と

$$\begin{array}{ccc}
c_{H_1}R_1 \\
\downarrow & & \\
c_{U_2}R_4
\end{array}$$

(ここで、R1. R2. R3 およびR4 は各々独 あり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも 1 つは水雑以外で 立に水素原子、アリル岩またはプロパルギル萬で あり、かつ $R_1 \sim R_4$ は因一でも異なっていても £11.

熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析の方 法ヤクロロホルム協出性ポリフェニレンエーテル 協問組成物の解析手故等については、本税則の知 2の近か祈くた出りたちる。 以上述べてきた本党列の第4である硬化資合村 料の物質としては、本党氏の好なではくた限化さ

特関平 2-208355(14)

れら囚一囚のピーク面包比が次の不够式を終たし、 チルフェノール、図2.4-ジメチルフェノール、母 2.4.6-トリメチルフェノール、および個トリアリ カインシアヌレートおよび/またはトリアリルシ アヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこ **当⑮超氏的は熱分解ガスクロマトグラフィーによ** 5分折で、①2 - メチルフェノール、②2.8-ジメ

100 \$ 40

(ここで(1), (2), (3), (4) および (5) はそれぞれ熱分解成分の、②、③、④およ Jのに起因する熱分解ガスクロマトグラムのビー ク回数を扱わす。〕

が政策化ポリフェニアンユーテル数階組成物を被 等として0.01質点%以上5倍煮%以下であり、か かつ貧硬化複合材料をクロロホルムにより28でで ム値出性ポリフェニレンエーテル故脂組成物の量 12時間島理することによって得られるクロロホル

- 52

た。これらの特徴はいずれも、この硬化複合材料 ままあてはまる。すなわち、その第1の特徴は仮 れた耐薬品性であり、第2の特徴は優れた誘電格 年であり、知己に均一でボイドのない成形品が降 られるという点である。これに加えて、本苑別の 硬化複合材料はハンダ耐熱性に優れており、 260 でのハンダ浴の上で120 秒間加熱を続けても何ら 外間の変化は認められなかった。また機械強度と 寸法安定性(X – Y および 2 方向)にも使れてい がプリント基板材料、特に多層板の材料として有 リフォニアンユーテル米提緊組成物の特徴が木の **判に使用できることを示している。**

最後に本路県の街5である超路体について説明 する。この故障体は、本処明の浴々として上で説 明した硬化複合体と金属箱とから成る雑磨体であ アルミニウム指導が挙げられる。その厚みは特に 魚宏されないが、5~200 μm、より好ましくは 5. 本兜明に用いられる金属語としては、興笛、 5~100 4日の拷問わめる。

本兇明の関層体を得る方法は、特に限定される

50 1439

i

い。すなわち、あらかじめ粒函収形としてはた米

ル共、フェノール米、シアノアクリレート系容が

数国政形と現代は、通体能プレスが外圧に回路

なげられるが、特にこれらに限定されない。

に行われるが、囚名をそれぞれ単独で行ってもよ

明的4の硬化妆合体の特徴がその東東当てはまる。 以上述人とかた本路県の知りたわる質面体の物 コレンスーナル位置組成物の物数および上記本項 すなわち、その移動の知」は使れた耐腐品性であ り、第2は優れた路亀特性であり、第3は均一で 彼としては、本処町の知2で述べた現化ポリフェ 節4にハンダ影動性、随植物度、寸枯安定性が挙 げられる。これらに加えて、本発明の復居体は金 属箔との狭岩性にも使れていた。以上の特徴はい ずれも、この質量体がプリント基板材料、特に多 陽板の材料として有利に使用できることを示して ボイドのない低形品が築られるという点であり、 . 2

以下、本路明を一番明確にするために実施例を **なげて説明するが、本発明の範囲をこれらの政施** (田 路 武)

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成 男に母庭するものではない。 女姑妇 1~7

一数式(1)にぶした硬化性ボリフェニレン

圧力 0.1~1000kg/d/、時間1分~5時間の結照、 優化あるいは半観化の数層体を、熱処理または別 の方法で処理することによって硬化させることが より好ましくは、温度 150~800 で、圧力1~ 500 kg/cd、時間1分~3時間の範囲で行えばよ できる。成形および硬化は、環度 100~850 ℃、

ましくは20~10国母%に対し、故間成分を95~10 比は物に限定されるものではないが、抜材5~90 田母光、より好ましくは10~80段母光、さらに呼 田豊光、より年ましくは30~10風母光、さらに好 %より少なくなると被俗体の寸法安定性や強度が 不十分であり、また柏材が80街街光より多くなる 本剤明の設層体における基材と崩断成分の配合 ましくは80~30田型名とするのかよい。 猫杖が5 と短路体の観気管性が劣り好ましくない。

限化資合材料と会国指とから収る阻碍体であるの で、その格徴および分析方法は本発明の第4の項 本兇明の祖倫体は、本兇明の第4として述べた のあくた思からめる。

ユーテル樹脂の代数的な例として、扱りに示すよ うなアリル拓貫後ポリフェニレンエーテルを合成 した。合成法はいずれも同様であるが、代政例と して女補例3について勉明する。

させた。鋭いてアリルプロマイド80mを加え、40 た粘皮数 n sp/Cか0.57であるポリ (2.8−ジメチ と臨牀する。) 350mをテトラヒドロフラン (以 180 山を加えて監路雰囲気下、40℃で1時間反応 とメタノール 2.8% の混合溶液を切え、ポリマー を折出させた。韓通とメタノール発移を5回韓 り返した後、80℃で14時間真空乾燥させ、白色 N.M.R.により次めたアリル基の平均置機等は10% 30℃. 0.6g/d1のクロロホルム啓放で整治し FTHFと略称する。) 1.0g に治解させ、n・ 粉末状のアリル基置換PPE・1を得た。 1H・ であった。また180で、 0.5g / dlのクロロホルム ル・1.4-フェニレンエーテル) (以下PPE・1 このままさらに30分間復辞した。最後に水 2.80 ンチルッチウム(I.5モル/g 、ヘキサン自使) 協談 fr 型角した粘度数 a sp/C は D. B I Le あった。

チルリチウムとアリルプロマイドの最を変えるこ とによりアリル塔の平均置数率の異なるポリフェ ニレンユーテルを合成した。

数1に示した組成で樹脂組成物を調製した。 実 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

平均関数字10%のアリル基語数PPE-1 5.4 8、トリアリルインシアヌレート (以下TAIC と馬袋する。) 0.6g、四粒粒として2.5-ジメチ ル・2:5-ジ(t・ブチルパーオキシ)ヘキシン・ 3 (日本油脂繊製パーヘキシン25B) 0.18gをト きのないものであった。また、フィルムの一部を リクロロエチレン 120mlに発好して28℃にてキャ スティング法により広覧した。このフィルムの厚 **みばち 100gmmで、投困の早歩右に倒れ、くれり** 隔3 mm、最き20mmに切り出し、熱機械的分析装置 (以下TMAと略称する。) で選定したところ、 箱倒3を倒にとってその方法を説明する。 ガラス転移温度は 145℃であった。

色の実施殴についても四位に、日本道路登製

1 65 1

1. クロロホルム抽出性ポリフェニレンスーテル 松脂和成物量 シートの一部をヤスリで削って微粉末化し、ク ロロホルム中に28℃で12時間段徴して、その前後 の困かから欠れになった女わた。

フンスーテル協関組収物第一 クロロホルム抽出性ポリフェー

× 100 (%) クロロホルム 一般複数段を設置的の囲ぎ の間さ クロロホルム投資的の低さ

シート状硬化物の微粉末を熱分解ガスクロマト グラフィーで分析することにより求めた。熱分解 ガスクロマトグラフィーの選加級件は次の過りで 2. フェノール類とTAICの熱分解生成比

日本分析工業 キュリーポイントパイロ (熱分解装置)

ライザー JIIP-8S 4 2 590°C. 3000 オーアン遺虫 熱分解条件

特別平 2-208355(16)

ティング法によりフィルム状の樹脂出成物を得た。 パーヘキシン25日を囚站政として用いキャス いずれも反反和に使れ、平治でくたし命のない フィルムが得られた。TMAで求めたガラス転移 品度を扱1にまとめた。

以上のフィルムは、窒益で3ヶ月間故貫しても ゲル化は超こうず、反筋保存性にも吸れたものだ あった。

硬化ポリフェニレンユーテル樹脂和成物

で白熱圧縮し、 280℃で80分間保存後、冷却して 上記の方法で得た樹脂組成物のフィルムを12枚 重ね合わせ、真空ブレスにより窒乱から 280でま 厚さ的 Jesのシート状態化ポリンメニレンメート ル松脂組成物を得た。いずれの実施的についても フィルムのガラス転移温度が低く流過性に扱れて いたため、プレス成形は谷島であった。得られた シート状限化物の物性を摂2にまとめた。各物性 の製品は欠に述べる方法により行った。

09 -

(ガスクロマトグラフ)

ヒューレットパッカード 5890A 1 & V 21 DB-1 カラム 50でより10で/分で昇温 カラム温度

0.25ms (.D. × 30m

FID キャリヤーガス 数田田

ガスクロマトグラムのピークの固定は、市販の は最を数値として用い、保存時間、質量スペクト ルおよびPT・IRスペクトルを比較することに より行った。

フェノール類とTAICの熱分解生成比は改式 に従って針鉢した。

フェノール類とTAICの熱分解生成比ー

(1) + (2) + (3) + (4)

(式中、〔1〕は2・メチルフェノールの、〔2〕 は2,6-ジメチルフェノールの、 (3) は2,4-ジメ ナルフェノールの、 (4) は2,1.6-トリメナル

特関平 2-208355(18)

ガラス転移 当年(つ)

成数件

樹脂 組成(随電%) 硬化性 TAIC 開始和

PPE

0.59

0.5 ક્ર

屋換基 屋換率 nsp/C

PEの毎日

化 性. P

ø

硬化性ポリフェニレンエーテル故脂組成物(1)

概

o 0 o 0 0

£2 Ξ 120

0 0 == ≊

2

8

0.49 0.48 0.45

アリル

ĭ

奥斯斯6 英語別7

0.81 0.47

米基所3

12 180

2

2

0.05 0.59

HIRM2

HIMM3

0.57

フェノールの、 (5) はTAICのそれぞれビー ク面積を表わす。)

3. ガラス転移函度

示燈魚査熱盤計 (DSC) により求めた。 4. 動トリクロロスチンン特

ロロスチレンやで5分詞枚等し、反り出したから 5分類の面積指加を次式から吹めた。また外間の シート状硬化物を約15mm角に切り出し、トリク

変化を目扱により飼験した。

田会祖的一

独等数の用で一独特別の用か

× 100(%)

対路の記録気

5. 路路學、路鶴正康

いずれの政権政についても配トリクロロエチ 1 MHz で超炉を行った。

の統治を強認するため以下のような解析を行った。 まず微粉末化した硬化体のFT・1R(拡散反射 一方、硬化ポリフェニレンエーテルは脂塩成物 レン性は良好であり、既然特性に優れていた。

- 63 -

と化学シフトが一致した。もう一方のアリル番は TAICのアリル基であった。主要なピークの角 頃は次の通りである。

1.9 ~2.2ppm (PPEのメチル器)

(TAICO - CH2 CH - CH2) 4.5ppm

4.8 ~5.0ppm (PPEØ-CH₂ CH-CH₂)

5.2 -5.4pps (TAICO - C H2 C H - C H2) 5.6 ~8.0ppm (TAICおよびPPEの

-CH2 CH-CH2)

8.8 ~6.8ppm (PPEのフェニル語)

双1に示したように、比較例1ではPPE・1 北胶例 1~3

をそのまま用いて殻脂組成物を副数した。比较例 2および3では、PPE・1に実施例3と同じ方 ・実施例1~7と同じ方法で協盟組成物の成類を 法でアリル塔を0.05%母入したものを用いた。

フェニレンエーテル骨格の存在を確認した。その 法)を選定し、いずれの攻筋倒についてもポリ 出版など一クの心臓は次の辿りであった。 vs. vas, CHg, CH2 (8027-2862cm-1) vs C. (1608cm-1)

δ as C H₃ (1470cm⁻¹)

vaso - C (1190cm-1) δ s C H g (1381cm-1)

ル芸の段収が確認された。

回時に1100cm⁻¹にTAICに起因するカルボニ

サンブル質に移し ¹H・NMRを測定したところ、 (CDC13) 中に28でで12時間投資し、クロロ ホルム抽出住ポリフェニレンエーテル結婚組成物 を協出した。この包クロロホルム浴液をNWR ル型と2種類のアリル基が確認された。このうち た硬化性ポリフェニレンエーテル製脂のアリル基 次に硬化物の数数末を置クロロホルム いずれの収箱段についてもポリフェニレンエーケ 一方のアリル塔は、雄脂組成物の原料として用い

- 64

50℃と変更することにより成態は可能となったが、 **気みたが、いずれも笛かなひび並れが分数やお** フィルム状にはならなかった。乾燥温度を23℃→ 数面の平治なフィルムはほられなかった。

このフィルムを用いて実施例1~7と同じ方法 で熱硬化と硬化物の物性制度を行った。枯果を改 2にまとめた。いずれの場合もアリル語の効果が 無いかあるいは不十分なため、実施例と比較して 酎トリクロロエチレン性が盛かった。

(以下糸白)

67

硬化ポリフェニレンユーテル推幅組成物 (1)

ĸ

	1	クロロボル、抽光体	フ・ノール類と	-	割トリクロロ	割トリクロロエチレン体	1	1 1 1
	Y S	HILLS	1	カラス転移制度			A 43.45	記れて記
		P P E 提脂組成物量	TAICO		低量增加	4 Kg*		
	8	8	熱分解生成比	9	8		(TB(T)	(DMz)
夹施列1	280	3.0	81.0	230	13.7	0	2.8	1.0×10 ⁻⁹
灾临例2	280	1.3	07.00	223	10.4	0	2.8	1.0×10 ⁻³
实践例3	280	1.0	0.19	219	12.8	0	2.6	1.0×10 ⁻⁸
实施例4	280.	1.6	0.22	200	10.7	0	2.6	1.0×10 ⁻³
数据例 5	280	0'T	0.28	201	11.9	0	2.8	1.5×10 ⁻⁸
实施例6	280	5'7	0.14	205	1.8	0	2.7	2.0×10 ⁻³
实施到7	280	1.1	01.0	198	8.4	0	1.1	2.0×10 ⁻³
HKW1	280	2.0	0.25	210	20.8	×	3.8	1.0×10^{-3}
比较明2	280	1.2	0.27	214	19.4	×	2.6	1.0×10 ⁻³
比较例3	280	2.2	1.1	208	17.3	×	2.6	1.0×10 ⁻⁹

42 ×……勝七、 図 ひ 夕 記 めった 数に変化は減か **₹**----0

68

١

9 9

-443-

対協断8~14

PPE-1を原料として用い契施的3と同じ方 法で早均置指申10%、粘度数 n sp/ C が 0.62のア 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成 リル基函数PPE・1を合成した。

た。またこれらのフィルムは、窒乱で3ヶ月間放 1~7と同じ方法で成数を行った。関始数には日 本袖的鍵製パーヘキシン25首を用いた。いずれも くたしきのない、牧団の平滑なフィルムが得られ **置してもゲル化は起こらず、長期保存性に優れた** テル樹脂とTAICの割合を扱々に変え、実施門 女3に示したように硬化性ポリフェニレンエー 硬化性ポリフェニレンエーテル対路組成物

硬化ポリフェニレンエーテル財政組成也 ものであった。

まったく回様に行った。ただし実施贸8~10では、 硬化条件を 200℃×80分に返更した。硬化物の物 上で匈奴したフィルムを用い、実施例1~7と 松野凶成物のフィルムはガラス転移型度が低く 性を数々にまとめた。

6 9

メチレン在に不屈していた。 比較倒しではくたし ちのない取り扱い性に扱れたフィルムは符られな かった。

実施例10において、プレス条件 320℃、2時間 ロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル投設型 に変えて熱観化を行った。 得られた硬化物は、ク 成物量が0%であったが、非常に貼く塩用に耐え 比较例 8

(以下余白)

うるものではなかった。

各間平 2-208355(20)

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (3)

m

쌗

ガラス転移 質なの

> 克姆林 o 0 0

TAIC 開始知 拉問 品成(田田%)

和小逊 PPE

ó

as u

智改基 配換率

σ

ક્ર

现化性 P P E O 传递

155 5

55 55 8 \$

ខ្ម

0 0 0

8

8

0.62

9

711

H

THE WILL

23

0

66

8

14

ではプレスの過度が低いにもかかわらず、良好な 資助性に扱れていたため、プレス成形は谷思で 路出俗性はいずれも良好であった。 突筋倒8~9 あった。また硬化物の耐トリクロロエチレン性、 成形性と耐トリクロロエチレン性を添した。

7と同様にFT-1R(拡散反射法)および重 FT・IRの認定からはポリフェニレンユーテル の母格が確認できた。一方「H·NMRの創定か らはもとの現化性ポリフェニンンユーテル数配と 次に硬化物の構造を確認するために実施例1~ クロロホルム抽出物の İH・NMRを選定した。 同じ株治およびTAICが確認された。

比较例4~7

比較例4~1として、表3に示した相成で実施 例8~11と同じ実験を繰り返した。得られた硬化 ポリフェニレンエーテル歯胎組成物の物性を摂る に示す。比較例4および5ではTA1Cの効果が た。比較既らではクロロホルム抽出供ポリフェニ レンエーテル設盟組成物型が多く、軽トリクロロ 不十分であり、耐トリクロロエチレン性が怒かっ

成骸れが膨へ盥所でぬなやった

- 72 -

硬化ポリフェニレンエーテル始胎組成物 (2) 4

H

	硬化温度	クロロホルム抽出性 フェノール類と	フェノール類と	ガラス転移温度	割トリクロロエチレン柱	スチレン柱	発音体	統執正權
		PPE樹脂組成物量	TAICO		面量增加	A 100		
	(%)	(%)	熱分解生成比	ĝ	8		(TIME)	(T)(I)
実施所8	200	1.1	1.1	215	21.2	0	2.5	1.0×10 ⁻⁸
实践999	200	3.8	2.2	215	20.1	0	5.5	1.0×10 ⁻³
爽路例10	200	0.8	8.8	208	11.3	0	2.8	1.0×10 ⁻³
实施例11	280	8·T	3.5	\$61	11.1	0	1.2	1.5×10 ⁻³
实施例12	280	1.5	9.03	161	8.8	0	2.8	2.0×10 ⁻³
英雄例18	280	1.5	19.3	761	9.4	0	2.9	3.0×10 ⁻³
犯能例14	280	1.0	85.2	051	6.3	0	2.9	3.0×10 ⁻³
比較例4	280	1.1	0	215	26.7	×	2.5	1.0×10 ⁻³
比较例5	280	6.0	0.03	213	25.3	×	2.2	1.0×10 ⁻³
比較例6	300	14.4	10.8	180	98.8	×	1.2	2.0×10 ⁻³

¥ 戻りが認められ O-----外 11 斤 双 化 异 鮭 か ÷ ×....

-446ı - 73

-445-

2と略称する。)を用い、実施例1~7と同じ方 に 2.8・ジメチルフェノールを硬化型合して得た 在でアリル祖の平均国数年か6%と18%のポリ **英語田15~20では、 2.2'・ピス(3.5・ジメチ** ル・4・ヒドロキシフェニル)プロパンの共存下 **二官館性ポリフェニレンエーテル(以下PPE**・ フェニレンエーテルを合成した。

チルピフェニル・4.4 ・ジオールの共存下に 8.8 ・ジメチルフェノールを酸化蛋合して仰た 二首信件ポリフェニレンエーテルを用い、実施例 1-7と回じ方法でアリル猫の平均屋積串が12% 実施例21~28では、 3.3′、5.5′・テトラメ のボリフェニレンユーテルを合成した。

硬化性ポリフェニレンエーテルは旧組成物

上で合成した優化性ポリフェニレンエーテル数 聞とトリアリルシアメレート (以下TACと略称 する。)、および開始的として日本油脂類製パー ヘキシン25日を用い、数5に示した組成で実施的

英語的16~28と同位の操作と行った。比較例10で はアリル法で置換されていないPP.E・2を用い た。結果は、比較例10では成骸性が悪く、また衣 6 にぶした過りがちらも置トリクロロスチレン位 扱うに示す過り比較例gではTACを用いずに 比较例9,10

(以下余日)

が殴かった。

特朗平 2-208355(21)

ゲル化は起こらず、長期保存性に優れたもので 1~7と回旋に収穫を行った。いずれもくたつき のない、数面の平滑なフィルムが得られた。また これらのフィルムは、窒乱で3ヶ月間放配しても あった。

硬化ポリフェニレンエーテル技能組成物

政権例1~7とまったく回母に行った。原化教 年は実施図18~20が 200℃×30分、それ以外が 280 ℃×30分とした。物性の副定結果を数6にま **現代後の耐トリクロロスチレン性と脱毛的性も仮** とめた。いずれもプレスの成形性は良好であり、 れた値を示した。

の骨格が確認できた。一方「H-NMRの確定か 7 と回接にFT・1R(拡散反射法)および置 FT·IRの監託からはボリフェニレンユーテル また硬化物の構造を確認するために英緒例1~ らはもとの優化性ポリフェニレンエーテル故能と クロロホルム抽出物の IH・NMRを設定した。 同じ俳強およびTACが確認された。

7 5

特閣平 2-208355(22)

駅代有 ポリフォーアンメーナル禁煙塩低色 (3)

	が、数	B 4	用語の		1		A CR R X)	1	おりス化は
	ð	**	# (%) # (%)	3/44	PPE **	TAC	是	면 대 #	# R (T)
京 田 明18					2	-	-	٥	111
M M Mit			-	3	2	=	•	٥	184
N H MIT					3	2	1	0	611
211年 世代	r_ /				ş	•	-	0	148
A SE PLIS		₹			2	2	-	0	140
1 5	្ត ខ្		=	# #	2	n	-	٥	136
HEREM 9					81	•	-	٥	687
HESM 10			-	9.45	2	8	-	×	142
1170 84 77	ਰ ਰ				2	2	-	٥	191
A M 972		* +	3	0.31	2	2	-	٥	123
A IS #23	ฮ์				я	3	-	٥	S

77

硬化ボリフィーフンドーナケ粒配組成物 (3) و

Ħ

	- DB/1-47 MF	クロロホルム抽出性	フェノール類と	ガラス転移辺座	耐トリクロロ	針トリクロロエチレン性	11.00	3000年数
		P P E 松脂组成物量	TACOM		饭去塘加	A tut		
	<u>%</u>	8	分解生成比	9	8		(7007)	(1KHZ)
实施列15	280	1.1	90.0	202	18.3	0	2.8	1.0×10 ⁻³
实施例16	280	1.1	0.03	223	13.1	0	2.8	1.0×10 ⁻³
知路例17	250	0.1	97.0	216	10.7	0	2.8	1.5×10 ⁻³
XXXVII8	802	4.2	1.5	201	15.2	0	2.5	1.0×10 ⁻³
实施例19	200	8.1	5.2	200	12.1	0	2.6	1.5×10 ⁻³
实施例20	200	2.8	7.9	202	17.11	0	2.6	2.0×10 ⁻⁹
HERMS	280	1.8	0	210	7.62	×	2.5	1.0×10 ⁻³
HEREW10	200	2.6	1.3	201	2.12	×	2.6	2.0×10 ⁻³
数据研21	280	9.0	0.18	220	6.11	0	2.6	1.0×10 ⁻³
ACID PRIZZ	280	6.0	9.4	181	8.2	0	2.1	2.0×10 ⁻³
SCHEPP28	280	1.4	20.1	184	8.8	0	2.9	3.0×10-8

ų. れ、反りが認められ)) | |

l - 78

1448

特関平 2-208355(24)

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

英格例24~80

うなプロパルギル指数数ポリフェニレンユーテル 一般式 (1) に示した硬化性ポリフェニレン **メーテル益節の代数的な例として、数7に泳すよ** を合成した。合成法の代表例として実施例25と異 海例20について効明する。

ルプロマイド 103gを加え、40℃のままさらに20 とメタノール改作を4回益り返した後、80℃で14 の配合治液を加え、ポリマーを折出させた。構造 特団真空乾燥させ、日色粉末状のプロパルギル茶 配換PPE・3を得た。 IH・NWRにより求め 異箱例25では、80℃、 0.5g /d1のクロロホル ム谷没で銀行した枯戌数 pg/Cか(0.30である 4 1.0 0 に治路させ、ロ・ブチルリチウム(1.5モ ルノg、 ヘキサン治液)580mlを加えて放発労用灯 下、40℃で1時回反応させた。扱いてプロバルギ (以下PPE-3と略称する。) \$50gをTIIF リ(2.8・ジメチル・1.4 ・フェニレンエーチル) 分類件した。 最後に次 2.8g とメタノール 2.8g

ム治液で調塩した粘度散は 0.95 であった。

実施例34では実施例25と同じ方法でポリフェニ レンエーテルを合成した。呉苗例31~30では艾粕 例28と同じ方法でポリフェニレンエーテルを合成

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

投りに示したようにプロパルギル英国設ポリ

て日本油脂酸製パーヘキシン25Bを用い、実施例 1~7とまったく同じ方法で成職を行った。いず れもくれしゅのない樹間の印部なレィケムがゆっ れた。またこれらのフィルムは、室盤で3ヶ月間 故関してもゲル化は超こらず、政府保存性に使れ フェーレンスーナルとTAICおよび屋稿盤とし たものであった。

硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

た。硬化物の物性測定も契構例1~7と同じ方法 に従った。 姑珉を奴Bにまとめた。 いずれもプレ 上で開設したフィルムを用い、攻路例1~7と 四じ方法でプレスした。硬化条件は炭結例28~28 が 200℃×1時間、それ以外が 280℃×80分とし

また30℃、 0.5g/d1のクロロホルム溶液で選定 カプロパルギル猫の平均回旋番は6%であった。 した粘度数 n sp/Cは0.93であった。

(以下余白)

非常に弱く実用に耐えるものではなかった。

80℃で14時間乾燥させた。得られた白色粉末状の 資通、メタノール発学を4回緯り返し、80℃で14 は11%であった。30で、 0.5g/dlのクロロホル せ、臭客12回を加えて窓温で80分間低降した。反 生成物金量をTHF 8.00 に溶解させ、-15℃に 時間直対乾燥が中た。 ほられたポリマーの ¹H -N.M.R.本道於したといろ、もとのアリル語はすく てプロパルギル湖に乾燥されており、その腹板中 **広混合物をメタノール10g に注いでポリマーを折** 谷均した。ににく関格が固欠下にリチウムジイン プロピルアミドのTHF珞浜(1.2モル/g)400ml を加え、20分間獲拌した。最後にこの反応混合物 **兵指例28ではPPE・3に実施例3と同じ方法** でアリル猫を11%導入した。このアリル祗園技 P P E - 3 220gをクロロホルム 5.0g に溶解さ をメタノール10g に投じてポリマーを折出させ、 出させ、雑道、メタノール院等を3回緯り返し、

スの成形性は良好であり、硬化後の耐トリクロロ メチレン性と筋炬的性も使れた値を示した。

FT- 1Rの副宗からはポリフェーレンスーテル 7と同様にPT-1R(拡散反射法)および置 また硬化物の構造を確認するために実施例1~ の合格が確認できた。一方 TH - N'MRの認定か らはもとの硬化性ポリフェニレンエーテル協助と クロロホルム抽出物の IH - NMRを選定した。 同じ供益およびTAICが確認された。

比较例11. 12

表7に示した様に、比較例11としてプロパルギ テル (攻施例25と同じ方法で合成)を用いて実施 例24~80と同じ操作を行った。しかしながらフィ ルムの成骸性、硬化後の耐トリクロロエチレン性 **ル故の甲均属複単が0.05%のポリフェニレンメー** 共に良くなかった。 また比較例12として、炭箱的27においてプレス 待られた硬化物は、クロロホルム抽出供ポリフェ **ニアンスーナル樹脂組成物量が0%であったが、 条件を 320℃、2時間に変えて熱硬化を行った。**

1449

83

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂超成物 (4) 2

嵌

20		硬化性P	P E Ø	母毒		拉題	掛船組成(設量%)	(FE-96)		ガラス配件
(96) PPE P		ď	#3	西拉中	nsp/C	野化性	TAIC	とはなる	以	(S)
# 17 0.3 0.92 6 0.93 11 0.95 12 0.95 13 0.95 13 0.95 14 0.88 14 0.88 15 0.88				8		PPE				
H - プロパルギル 17 0.38 90 26 0.35 45 80 0.30 80 0.30	实路例24			0.5	0.82				0	991
H- プロパルギル 17 0.88 90 26 0.85 45 8.8 80 0.80	契路所25			8	0.93				0	691
H- プロパルギル 17 0.88 90 26 0.85 45 85 80 80 8.8	3CINEPT28			11	0.95				0	191
26 0.85 45 0.32 80 0.30	实施例27	#	プロペルギル	11	0.88	8	07	es	0	581
57	実施例28			28	0.85	:	- 		0	121
08	其施例29			45	0.82				0	120
	实施例30			80	0.30				0	109
比较到11	HR9 011			0.05	0.91				×	163

不足したこた。比較図15トはくたりものなこ以の

扱い性に使れたフィルムは得られなかった。

(以下余白)

特間平 2-208355(26)

	16个到底	クロロホルム抽出性	フェノール類と	ガラス転移温度	耐トリクロロ	耐トリクロロエチレン性	多種母	数载正接
		PPE树脂组成物品	TACOR		五位地加	4 M4		
	(%)	8	分解生成比	3	8		(TIME)	(IMIZ)
北路例24	280	2.5	0.15	233	12.9	0	9.2	1.0×10 ⁻³
实施例25	280	1.1	67.0	228	11.2	0	2.6	1.0×10 ⁻³
TELESTINES.	200	9.2	. 8.8	503	. 10.5	0	2.8	1.0×10 ⁻⁸
XXXXXXX	200	2.9	4.0	207	9.11	0	2.6	1.5×10 ⁻³
SCHE PH28	200	2.6	5.2	\$12	11.3	0	2.6	1.5×10-3
块施例29	280	1.6	0.15	202	9.8	0	2.7	2.0×10 ⁻³
ACHEMISO	280	1.0	01.0	861	1.01	0	2.7	2.0×10
比較例11	280	1.9	0.25	204	1.12	×	2.6	1.0×10 ⁻³

×……弱 れ、 反り が 認 め ら れ た 4! 四元政介 <u></u>

- 85

۱

政語例31~36

ピス・(3.5・ジメチル・4・ヒドロキシフェニ ル) スルホンの共存下に 2.8・ジメチルフェノー ルを硬化配合して得た二官館性ポリフェニレン エーテル (以下PPE・4と略称する。) を契格 例26と回じ方法でプロパルギル化し、平均置数率 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

フェニレンエーテルとTACの割合を様々に変え、 得られた。またこれらのフィルムは、옆道で3ヶ、 安9に示したようにプロパルギル芸匠技ポリ 英格偶1~1と同じ方法で成数を行った。 関始教 には日本柏密登数パーヘキツン25日を用いた。い ずれもべたしゅのない、牧酒の早遊なフィルムが 月間故図してもゲル化は起こらず、呉明保存性に 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

上で周辺したフィルムを用い、実格例1~7と 四じ方法でプレスした。限化条件は政治的31~23 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 扱れたものであった。

-451-

か 280℃×30分、気路例84~86か、200℃×1時間 とした。現化物の物性調定も実施例1~7と同じ 方法に従った。 結果を数10にまとめた。いずれも 7 と同様にFT・1R(仏教反射法)および置 FT・IRの副定からはポリフェニレンスーテル の中格が確認できた。一方「H・NMRの別定か プレスの成形性は良好であり、硬化後の難トリク また硬化物の構造を確認するために実施例1~ らはもとの硬化件ポリフェニレンエーテル樹脂と クロロホルム抽出物の「H·NMRを耐定した。 ロロスチレン性と誘電特性も優れた値を示した。 同じ類遊およびTACが確認された。

比較例13~15

ポリレュニレンユーテル始脳組成物の物性を扱10 例31~38と同じ攻撃を繰り返した。 ほられた硬化 に示す。比較例13ではTACを用いていないため に耐トリクロロエチレン性が悪かった。比較例14 ではクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル **樹脂組成物量が多く、耐トリクロロエチレン性に**

16%のポリフォーレンエーテルを与た。

比較例18~15として、数9に示した組成で実施

現代名よりフィーンンメーテル製取的政権 (5) ø

獭

88

	4 4	P P 2 0	# G 2	世界四点(新景)	10.0	E 20		ガラス気形
	o	* *	2 A . (90)	おおり	TAC	20 四	# #	8
M IR (95)				2	-	•	٥	651
M M #112				n	9	-	0	191
A M STA	5			8	07	-	٥	143
拉斯 有32) - 义			8	a		٥	811
A # 6115		70144P	11 0.24	9	3	-	0	\$
A 16 M.S.	, e			3	3	-	0	2
IL NO PHIS				=	•	-	0	ıμ
IL SO FILE				2	g	٠	٥	141
IL SO PRIS				2	٤	•	×	-,

* 负额的分别人复货工事以办 4 大。

ı - 89

-455-

硬化ポリフェニレンスーテル故配組成物 (5)

2

H

· ·			しまない。ハイト	カラストの発音	7		1	胡馬子母
		PPE做脂組成物品	TACOM		低量增加	4 mt		
_	× ×	8	分解生成比	ĝ	જી		(THHT)	(1KHz)
ACLIS (M31	280	1.3	0.08	209	13.8	0	2.8	1.0×10 ⁻⁸
ECHERIS2	280	1.5	0.21	761	12.9	0	2.8	1.0×10 ⁻³
红路例33	280	1.8	0.17	197	13.5	0	2.6	1.5×10 ⁻⁸
ATHERS.	82	3.2	7.2	192	10.7	0	2.7	2.0×10 ⁻³
ACCES (PRISS	200	3.7	16.9	181	11.4	0	2.8	2.0×10 ⁻⁸
ELECTRISC SE	200	3.6	2.88	180	10.8	0	2.9	8.0×10 ⁻³
HERMIS	280	0.7	0	188	28.8	×	8.2	1.0×10 ⁻³
LING BILL	88	10.4	1.6	176	122.4	×	9.2	1.0×10 ⁻³

x.....あれ、反りが認められた。 化は無かった

協協を用い国じ設監督成で行った。 虫猫倒38を代 41では、それぞれ実施例2~6と周じ硬化性ポリ フェニレンエーテル故語を用い回じ故語故氏で 10, 18, 14と同じ硬化性ポリフェニレンエーテル 投11に示したさくアリル格内なポリフォーレン エーテルと茁材との複合化を行った。奥箱関37~ **介った。 収箱倒42~45では、それぞれ敷植倒り、** 政府にとってその複合化の方法を改明する。

アリル芸の平均面独革が10%、粘度数nsp/C **行い、13でで12時間風乾し、さらに60でで8時間** TAIC22.2g、 国站強として 2.5-ジメチル・ 2.5 ・リ (t・ブチルバーオキシ) ヘキシン・3 **クロロメチレン 1.0g に遊客させた。この迩淡に** 目付 105g/ポのガラスクロスを改造して合設を 耳登乾燥させた。得られた硬化性複合材料のガラ (日本抽脂類) 製パーヘキシン25B)8.7gをトリ か0.61であるアリル苗国債PPE・ 200m、

ものであった。また窒乱で3ヶ月間故區してもゲ

収銘例87.89~41についてもまったく回接に 行った。 実施例12、13では目付48c/dのガラス クロスを用いて掛材の缸盘分率が30%の硬化粧袋 合材料を得た。実施例44、45ではガラスクロスの 代りに目付tstg/mの石英クロスを用いた。いず れも成腐性と貯蔵安定性に優れたものであった。 硬化性複合材料および観像体

届体および硬化複合材料の物性を数12にまとめた。 で甘乾田舘し、 200℃で30分段指数、谷均して即 41では倒箔を用いずに硬化を行った。得られた徴 上記の方法で得た硬化性複合材料を12枚重ね合 **わせ、その返回に35μmの録箔を置いてプレス成** 形数により留過から 200℃まで 100kg/cdの圧力 さ約 1.6mの質層体を得た。ただし異緒例37では 硬化条件を 220℃×30分とした。また炭焔例40. 各物性の調定は次に述べる方法により行った。

١ 90

被合材料は数固の呼遊転に優れ、くれら者のない ル化は起こらず、長期保存性にも優れていた。

特間平 2-208355(28)

り試験機にて別定し、その応力の最低値を示した。

で連続的に顕指を引き到し、その時の応力を引張

エチレン性、路路特性、ハンダ耐熱性、偏箔接着

強度を示した。

いずれの実施例についても良好な耐トリクロロ

1

何指を除去した哲暦は、または硬化複合材料を 1. 耐トリクロロエチレン性

25m角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分 式から収めた。また外類の変化を目現により粗察 **紅紋路し、取り出してから5分数の国根地加を改**

(以下余白)

田食油口一

戦器数の包ゃー徴発用の値な

(X)007 × 戦略語の阻さ

2. 跳焰率、跳幅正按

1 MBz で翻定を行った。 3. ハンダ配格柱 **開答を除去した費用体、または硬化複合材料を** 25mm角に切り出し、 280でのハンダ俗中に 120**か** 間浮かべ、外観の変化を目視により観察した。

4. 価格引き廻し強さ

積層体から幅25mm、長さ 100mmの試験片を切り 出し、倒箔面に幅10mmの平行な切り込みを入れた 後、面に対して直角になる方向に50mm/分の過ぎ 9 4

聚六年数合材件(1) =

×

9

	硬化性PPE	Δ,	山	в	燈鄉		盘	和 成(重要%)	1長%)	郴	*	
	0	M	#	#8	電技事	n ap C	現化粧	TAIC	医光斑	100	位数%	世族任
	٠.				8		PPE					
ACTA PRIOR		L		Τ	2	0.59				メラクタウル	50	0
**************************************					9	19.0				X04X4#	20	0
发送所39				_	81	0.47	8	2	97	ガラスクロス	50	0
次路別40					29	0.48				メロクスそれ	20	0
刘扬罗41	H-	1	ņ	¥	S	0.48				ガラスクロス	20	0
发播例42							æ	s	97	ガラスクロス	30	0
双格野43					2	0.62	2	12		ガラスクロス	30	0
如猫兜44							8	07	3	石英クロス	30	0
以指例45							Ç	09	8	石类クロス	20	0
				1								

1 95

1454

9

スクロスの田亞分帯は50%であった。この硬化性

特閣平 2-208355(30)

0

2

2

9.63

Name of

W C. CE TAC DESCAN 以 章 四 章 章 章 章

M M M M W W

건

o

#

4

13 聚化医肾合环状(3)

٥

2

2

8

5

=

٥

8

ガラスクロス

2

2

9.33

=

0

2

ガラスクロス

8

3

0.35

硬化複合材料および報路体(1) 12 報

	世界シピ		耐トリクロロエチレン性	コエチレン柱		級無正確	本が発展をベン	母后群島
		極	鱼鱼地加	₩ ##	,			対し関
	E		8		(TREZ)	(11092)	(280 T×120 89)	(m/m)
实施研37	220	单	5.8	0	3.0	2.0×10 ⁻³	0	5.1
ACES FORSE	200	뭦	3.0	0	9.0	2.0×10 ⁻³	0	1.8
实践例39	200	旦	3.2	0	3.0	2.0×10 ⁻³	0	6.1
实指例40	200	114	2.1	0	3.0	2.5×10 ⁻⁸	0	\setminus
ELEGIA!	200	10	2.9	0	3.0	2.5×10 ⁻⁸	0	
红路例42	200	旦	8.4	0	2.8	2.0×10 ⁻³	0	1.1
ETERMS	200	育	3.2	0	8.8	2.0×10 ⁻⁸	. 0	1.1
实施例44	902	具	2.1	0	2.9	2.5×10 ⁻⁸	0	1.8
TIMEN 45	200	育	1.9	0	8.0	8.5×10 ⁻³	0	1.6

41 á 雌 ب * O.....外間に放

i 96 -

> 硬化性複合材料 以格图46~49

扱13に示した組成にて出版組成物と基材の複合 18, 22, 28 左回じ遊化社ポリフェニレンエーテル 化を行った。英格例48~49はそれぞれ英籍例17, 抽脂を用い回じ樹脂組成物で作った。

TACおよび国站資を添加して用いた。英稿的48 位合化の方法は先の実施例31~45に述べた方法 に従い、実施例16, 47では目付18g/ボのガラス ロロエチレンー 200g/19 の沿板に所た虫の 110の路被を用いた。実施例49では目付 205g/ げのガラスクロスを用い 200g/1gの路接を用 クロスを用い、ポリフェニレンエーテル/トリク では目付い8g/dのガラスクロスを用い 300g/ いて会及した。

いずれの硬化性複合材料も成績性と貯蔵安定性 は良好であった。

硬化複合材料および類層体

· 上で得た现化性数合材料を異稿例37~45と同じ 方法でプレス成形じ硬化させた。実施例46では顧

時間加級圧縮した。実施例37~46と同じ方法に 名を用いずに圧力50kg/cdで 240℃にて30分間加 数圧箱を行った。 奥祐例47~49では35μmの鍋粒 を西安暦に用い、圧力 100kg/ddで 200℃にて1 従って物性を認定し、費14にまとめた通りいずれ も良好な位を得た。

(以下余白)

硬化質合材料および製脂体 (2) = 餠

٠	硬化程度		耐トリクロロ	話トリクロロエチレン性	10000000000000000000000000000000000000	知為に被	くング資産品	真哲引き
		産	重量地加	A 100				対し出さ
	ક્ર		8		(TMBZ)	(1MBz)	(260°C × 120°D)	(log / cm)
实施例48	078	業	8.1	0	2.8	2.0×10 ⁻⁸	0	
英雄例17	200	拉	4.0	0	2.8	2.0×10 ⁻⁸	0	1.8
实施例48	200	体	2.7	0	2.8	2.5×10 ⁻³	0	1.1
实施949	200	華	1.2	0	3.5	4.0×10 ⁻³	0	1.1

Ł ç **.** Ħ 2 پ

- 100

-455

9 8

-456-

特闘平 2-208355(31)

双格例50~57

硬化性複合材料

国じ現化性ポリフェニレンエーテル位置を用い図 れ窓路例32, 34, 35, 36と同じ硬化柱ポリフェニ ニレンエーテルと芸材との複合化を行った。実施 じ位胎組成で行った。玫猪風84~87では、それぞ 校15に戻した白くプロパルギル祖阿奴ポリフェ **850~53では、それぞれ実施例25. 28. 27. 29と** フンメーナル拉覧を用い四の拉唇超点で行った。

方に従い、異路例50. 51では目付 105g/出のガ リクロロエチレンー 150g/1gの指摘を用いて 拉合化の方法は先の攻権例37~45に送べたやり ラスクロスを用い、ポリフェニレンエーテル/ト

用い、 500g / 1g の治液を用いて含没を行った。 合投した。実施例52、53では上記のガラスクロス **実施例54~57では目付48g/ボのガラスクロスを** の代りに目付 105g/耐の石英クロスを用いた。

いずれの硬化複合材料も成職性、貯蔵安定性共 に良好であった。

101

102

15 现代性器合并符(1)

_	A 1. E .				4		ŝ	•	2	
	σ	# W 1	# S	3/4.	P. P. E.	TALC TAC	M-775-W	20	WHE.	成 数
N M PISO			-	0.0				ガラスクロス	3	٥
X R Mil	•	, , , , ,	11	6.5		10	-	ガラスクロス	8	0
R M MS2	L		11	11.	2	, v		石美クロス	8	0
R M PES			57	1.0				石美力のス	3	0
X IS POS	ත් ජ				2	S (TAC)	•	#9290X	66	0
A A 955			:	:	22	M (TAC)	-	ガラスクロス	2	٥
A & 115			:	•	2	40 (TAC)	-	ガラスクロス	OF	0
N 88 9537	e.				\$	W (TAC)	-	ガラスクロス	Q	0
					İ					

硬化性複合材料および破層体

と最指の有無、および物性を表18にまとめた。物 いずれの実施例についても良好な耐トリクロロエ ケレン性、跳竜特性、ハンダ耐熱性、瞬箱接着強 上で得た硬化性複合材料を実施例37~45と同じ 方法でプレス成形し現化させた。圧力はすべて 100 14/41、時間は80分で行った。この噂の過度 性の創定法は実施例37~45と同じ方法に従った。 灰を示した。 (以下余白)

特間平 2-208355 (32)

18 硬化複合材料および酸脂体(3)

(56) (10位2) (10d2)		世 昭 小 隆		耐トリクロロ	耐トリクロロエチレン性	は	務電正檢	お電正接 ハンダ耐熱性*	电话音用
(36) (46) (10位2) (10位2) (10位2×1302b) (10002×1302b) (政政権加	_	ı			数
200 有 3.6 O 3.0 2.0 x 10 ⁻⁸ O 200 有 3.0 O 2.0 x 10 ⁻⁸ O C 200 有 3.2 O 2.8 2.0 x 10 ⁻⁸ O 200 有 2.8 O 2.9 2.5 x 10 ⁻⁸ O 200 有 3.7 O 2.8 2.0 x 10 ⁻⁸ O 200 有 3.8 O 2.9 3.0 x 10 ⁻⁸ O 200 有 3.4 O 3.1 3.5 x 10 ⁻⁸ O		8		8		(1)(32)	(1)@fz)	(260° × 120%)	(lrg/cm)
220 有 3.0 0 3.0 2.0×10 ⁻³ O 200 有 3.2 O 2.8 2.0×10 ⁻³ O 230 有 2.3 2.5×10 ⁻³ O O 230 有 3.7 O 2.8 2.0×10 ⁻³ O 230 有 3.8 O 2.9 3.0×10 ⁻³ O 230 有 3.4 O 3.1 3.5×10 ⁻³ O	NEW PRISO	002	Æ	3.6	0	3.0	2.0×10 ⁻⁸	0	1.5
200 有 3.2 O 2.8 2.0×10 ⁻³ O 200 有 2.8 O 2.9 2.5×10 ⁻³ O 230 46 3.7 O 2.8 2.0×10 ⁻³ O 240 46 3.8 O 2.9 3.0×10 ⁻³ O 240 47 3.8 O 3.0×10 ⁻³ O 240 47 3.4 O 3.1 3.5×10 ⁻³ O	文語(例51	220	旌	3.0	0	3.0	2.0×10 ⁻³		1.7
200 47 2.8 O 2.9 2.5×10 ⁻³ O 220 43 3.7 O 2.8 2.0×10 ⁻³ O 220 46 3.8 O 2.9 3.0×10 ⁻³ O 200 47 3.8 O 3.0 3.0×10 ⁻³ O 200 47 3.4 O 3.1 3.5×10 ⁻³ O	英語例52		年	3.2	0	2.8	2.0×10 ⁻³	0	1.9
230 5ff 3;7 O 2.8 2.0×10 ⁻³ O 230 7ff 3;8 O 2.9 3;0×10 ⁻³ O 200 7f 3;8 O 3;0 3,0×10 ⁻³ O 200 7f 3;4 O 3;1 3;5×10 ⁻³ O	XXXXXX3	200	年	2.8	0	2.9	2.5×10 ⁻³		1.7
210 45 3.8 O 2.9 3.0×10 ⁻³ O 200 47 3.8 O 3.0 3.0×10 ⁻³ O 200 47 3.4 O 3.1 3.5×10 ⁻³ O	東西部	280	麓	3.7	0	2.8	2.0×10 ⁻³		
200 77 3.8 O 3.0 3.0×10 ⁻³ O 200 34 O 3.1 3.5×10 ⁻³ O	实施例55	280	兼	3.8	0	2.9	8:0×10 ⁻³		\setminus
200 有 8.4 O 8.1 8.5×10 ⁻³ O	独独 图56	200	#	3.8	0	8.0	3.0×10 ⁻³	0	1.8
	实路所57	200	体	3.4	0	3.1	3.5×10 ⁻³	0	1.8

ų

* O.....外 既 に 既 化 は 無 か っ

- 104

以上の実施例31~57で得た質励体のうち、実施 当度、由げ近度、および線球型係数(X-Y方向 例87, 48, 48, 52, 56の5倍類について、引張り いずれも十分な強度を有し寸法安定性に優れたも と2方向)を副定した。結果を及17にまとめた。 のであった。

(以下余白)

-457-

-103

-458-

の磁板特性

四

Ø =

H

	引張り強度	日で発気	声源。	班 年 校 (-30~30C)	おり	計 数(30~200で)
	(Kg/cd)	(Kg/dd)	X-Y方向 (ca/cat)	2方向(四/四℃)	X-Y方向 (ca/caで) 2方向 (ca/caで)	2方向(ca/caで
文的8037	1500	4300	15×10 ⁻⁶	85×10 ⁻⁶	15×10* ⁶	95×10 ^{-b}
天施6943	1300	4000	15×10 ⁻⁶	75×10 ⁻⁶	15×10 ⁻⁶	80×10-0
灾酷例49	1750	4700	10×10 ⁻⁶	40×10 ⁻⁶	15×10 ⁻⁶	55×10 ⁻⁰
爽施例52	1700	4500	15×10-6	70×10 ⁻⁶	15×10 ⁻⁶	80×10-0
块饰例56	1250	4000	15×10 ⁻⁶	90×10 ⁻⁶	20×10 ^{-b}	105×10 ⁻⁰

- 106

(発明の作用および効果)

キャスティング柱による成段柱に倒れている点で ある。例えばポリ(2.8-ジメチル・1.4・フェニ アンドーテル) などの道体打へ 困いられたいる ボ 本路院の第1である駅化粧ポリフェニレンエー テル故語出成物の特及をまとめると、まずは1に

徴度のある数面の平滑なフィルムを得ることはで リフェニレンエーテルでは、溶媒成験性がほとん ど供いために、トリアリルイソシアヌレートおよ びノまたはトリアリルシアヌレートと配合しても

フェニレンエーテルでは、それ自体の成職性が衝 めて優れているために本発明の樹脂組成物に用い ても效度、故面性に使れたフィルムを得ることが きない。これに対し本処明に用いられるアリル語 および/またはプロパルギル枯で配換されたポリ

することなく复数にて3ヶ月間保存可能であった。 第3の移長は、ガラス転移型度が低く<equation-block>動性に優 優れる点であり、育成またはフィルム状でゲル化 **たなれ。 つやも投冠のくれしぬが 無へ 買り敬い 和** にも優れていた。次に知2の特長は貯蔵安定性に

トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリ アリルシアヌレートが可塑剤としての効果を弱律 80~180 じという低いガラス転移温度が実現でき

特長はポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性 (低級電車、低級電正接)が摂われていないこと 在ポリフェニレンメーテル協院中のアリル様やプ よびノまたはプロパルギル猫の効果の両方の効果 によるものであり、両者のうちどちらか一方の効 り抽しい砂粒や火粒の飛化が認められた。毎2の である。また、本発明における硬化反応は、硬化 本処明の第2である硬化ポリフェニレンエーテ 点である。これはトリアリルイゾシアヌレートお ポリフェニレンエーテルに導入されたアリル苗お 果が欠けるとトリクロロスケレン中での煮締によ ロパルギル描および、トリアリルインシアメレー ル樹脂組成物の特異は、第1に耐凝品性に使れる よびノまたはトリアリルシアヌレートの効果と、

れるため、乾成形が行いやすい点にある。これは するためであり、組成を適度に過ぶことによって

特間平 2-208355(34)

ハンダ耐熱性に優れており、 280℃のハンダ浴の 上で 120秒間加熱を設けても何ら外観の変化は 認められなかった。また領域強度と寸法安定性 (X-Yおよび2方向) にも使れていた。

水、ガス等の脳生物が生成せず、均一でポイドの

ないフィガム、ツート、成形唱が篩られるという

特異もある。

松脂やポリイミド松脂の様に縮合反応に起因する

トおよび/またはトリアリルシアヌレート中のア リル猪の付加反応によって結こるため、エボキシ 最後に本発明の第5である護暦体の特長として にハンダ耐悪性、機械強度、寸法安定性が挙げら れる。これらに加えて、本兜町の故障体は金属館 は、本発明の第2で述べた硬化ポリフェニレン エーテル協蹈組成物の特異および上記本発明第4 の硬化複合体の特長がそのままおてはまる。すな ドのない成形品が得られるという点であり、笛4 202は優れた38角帯性であり、第3は均一でボイ わち、その格長の第1は優れた耐凝品性であり、 との被徴性にも優れていた。

まる。すなわち、その第1の特長は優れた成殿性、

投回の中部有、人たしゅの貧い扱り扱い和の奴お であり、第2に貯蔵安定性であり、第3に優れた

アンスーテル数配協反的の危权がそのままあたは

本発明の第3である硬化性複合材料の格段とし たは、本苑男の第1で述べた硬化在ボリフェー

できることを示している。钤に、成殿性、成形性、 以上述べてきた本路明の特長はいずれも、本知 明が低限電準プリント塔板材料として有利に使用 2 方向の寸法安定性に優れるので、フレキシブル 被徴、射出成形による三次元プリント拡仮、片面 または両面開張短層板、多層基板用プリプレグ等

エーテル樹脂組成物の特長がそのままあてはまる。

すなわな、その第1の称政は優れた建聚品符であ り、第2の格長は優れた諸電格性であり、第3に 也一でボイドのない 成形唱が 印られる という点で

本発明の第4である硬化複合材料の特長として は、本部風の無2で浴くた最代ボリフェニアン

気成形在である。

1 1 0

109

ある。これに加えて、本効則の硬化複合材料は

の材料として有利に使用できる。これら以外の用 治としては、半等体対止が何、循風放送用アンテ ナ基材、 N L S I 用物模膜、電子レンジ用材料、 耐寒性破粒遊響が移げられる。

茶其合 旭化成工程 **卡斯田爾人** 뒥 塞 并强计 < 即 4

108

-429-

107

【公報獲別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 [発行日] 平成6年 (1994) 5月10日 [邮門区分] 第3部門第3区分

[1]] 同算15員の数8の数上間にある「フェノール

||13| 同第54頁第15行にある「硬化複合体」を「硬

(11) 同葉5(頁第1行にある「系」を削除する。

(11) 同第55頁第14行にある「被獨成形として」を [11] 同第31頁第4行にある「硬化複合体」を「硬

化複合材料」と補正する。

「質励成形して」と補近する。

類とTACの熱分解生成比」を「フェノール類と

TAICの熱分解生成比」と補正する。

(12) 同第91頁の表11の最上間にある「硬化遺成

(23) 同第11頁第12行にある「PPE・ 2018」を

(%)」を「硬化造成(た)」と施正する。

(14) 周第11月第10行にある「硬化性複合材料およ び預路体」を「硬化抜合材料および前隔体」と簡

「PPE・1 140g」と補正する。

(11) 同葉61頁の表2の最上類にある「硬化温度

化位合材料」と構正する。

(18) 図第11頁の数4の数上数にある「硬化過度

(%)」を「原化過度(で)」と後にする。

(%)」を「硬化弱度(で)」と格正する。

(15) 同算95頁の扱川にある実施例15の基材の国位

(11) 回算1(頁第3斤~第4行にある「1.1'・ビス

(1.5-ジメチル・4 - ヒドロキシフェニル) プロ パン」を「1,1-ビス (1,5-ジメチル・4・ヒドロ

%の数金 [59]を「19]と陰圧する。

(16) 同第16頁の表11の最上間にある「硬化造成

(%)」を「配化温度("C)」と格正する。

(11) 同第 10(頁の表)1の数上層にある「硬化温度

(11) 同第11頁の数6の最上類にある「硬化温度

キシフェニル)プロパン」と補正する。

(光)」や「股化道点(で)」と協用する。

(19) 同類10頁の第11行にある「乾燥させた」を

「真空乾燥させた」と補正する。

(18) 同算 181頁第11行にある「硬化複合材料」を

(%)」を「硬化凹灰(C)」と格正する。

[11] 同第 112頁第1行にある「硬化性複合材料お

「硬化性设合材料」と補正する。

[公開日] 平成2年 (1990) 8月17日 [年通导数] 公開特許公報2-2084 [公開番号] 特開平2-208355 [出願告号] 特颐平1-27556 9167-47 7442-4J ಕ P. 【国際特許分類第5版】 C08L 71/12 CO8F 299/00

9167-4J

CO8G 65/48

「硬化性」と植正する。

「硬化」と補正する。

を「前記一般式」と補正する。

と矯正する。

(6) 四年21月年4行にある「政役団体と」を「坂

を「ロ'ー(」' - H] 』」と結正する。

[10] 同第11頁第二行にある「開始剤が」を「開始 和を」と禁圧する。

|

[11] 同第15頁の表8の最上橋にある「硬化温度

よび徴暦体」を「硬化漿合材料および筬暦体」と

(31) 同算 163頁の表15の供配組成の間にある 「硬化性材PPE」を「硬化性PPE」と補正す

(31) 同第 104頁の数16の数上額にある「硬化過度 (11) 岡第 146頁の投げの最上倒に2箇所ある 「緑路服計数」をそれぞれ「熔筋級係数」と補正 (%)」を「硬化器度(で)」と補正する。

(11) 回算 100頁第3行~4行にある「エポキシ世 版や」を削除する。

|34| 同第 |110頁第8行にある「硬化複合体」を 「硬化複合材料」と幅正する。

(別提)

硬化体ポリフェーレンメーテル설階であった、次 1] (1) 下記一般式 (1) から政策的に構成される 式で定義されるアリル苔および/またはプロパル ギル茲の平均函数率が 1.1モル%以上 100モル% 以下である硬化性ポリフェニレンエーテル被阻と 中均国铁路= 「物料器水の制田

アリル苔および/または プロパルギル語の金モル数

フェニル器の全モル数

とを含有する位指組成物であり、 (1)と(1) との 名を基準として (a) 成分が引~11度異劣、 (b) 成 (4) トリアリルイソシアヌレートおよび/また 分が2~11国国名である優化性ボリフェニレン はトリアリルシアヌレート

(式中、mは1または2の整数であり、1′は一 Q'-+1'-H)

エーテル位胎組収物。

Z L

中乾柱压膏 (6克)

Œ 平成5年7月20

Œ 粉件庁長官 算生 一 每年の投手

平成1年特許關第27556号

優化色ポリフェーレンエーテル製造機的 並びにこれを用いた数合材料がよび関係する。 施正をする者 2. 発明の名称

等年之の関係 特許出題人 大阪府大阪市北区登局表17目2番6号 (003) 相代改工 資体式全社 代会者 号 40 礼 一 1 人 即便路号 104 预京都中央区新第 3 丁目 3 营 9 号 1. 1.

井曜士(7549) 野崎 (31位 アマイビル3階 環 話 03-3287-3607 FAX 03-3297-3608

明相等の「存許研状の範囲」および「発明の存在な説明」の館 3. 拉压的效

(1) 明祖書第16頁第13行にある「硬化」を (1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(1) 国第11頁下から第10行にある「硬化性」を

(1) 同第11頁下から第3行にある「次の一役式」

(3) 同第13頁第2行にある「硬化性」を「硬化」

(1) 同時15頁第9行にある「Q' (J' - H) 。」 按層体を」と格匹する。

(1) 同第34頁第2行にある「配給」を「配合」と

(1) 同類は頁第13行~14行にある「エポキシ樹脂 や」を関係する。 -2-

(ここで、R₁・R₂・R₂ およびR₁ はちゃ始位に水素原子、アリル構またはプロバルギル語でもり、R₁ ーR₁ の少なくとも1つは水漿以外でもり、かつR₁ ーR₁ は回一でも国なっていてもれい。)

で扱わされる単位を含むポリフェーレンメーテル 値であり、 ロが1のときな、は水類団子を扱わし、日が2のとはな、 ロー分子中に2回のフェノール 株状製剤を基ち、フェノール株状製剤のオルト位 社よびパラ位に対色不溶体な国際様を対する2 10 様性フェノール化合物の製剤のおよび/または、ブリル協さよび/またはプロパルはなどの表別とし、4、と結合した2つのポリフェれた4を移りに

い。) |) 優化性ポリフェニレンエーテル製物のアリル剤 出よび/またはプロパルギル剤の平均関係事が

コレンユーテル値は同じでも異なっていてもよ

6.1 キル光以上51キル光以下である脚米項」記載の硬化体ボリフェニレンエーアル铝脂結成的。
(1) クロロホルム排油地性ボリフェニレンエーテル铝脂結成的。
(2) クロロホルム排出性ボリフェニレンエーテル世間はないとってる硬化ボリフェニレンエーテル性間はな物であり、減硬化ポリフェニレンエーテル性間は成物であり、減硬化ポリフェニレンエーテル性間は成物であり、減硬化ポリフェーレンエーテル機間は成物であり、減硬化ポリフェーレンコードよる分所で、の2.4・ジメチルフェノール、の3.4・シメチルフェノール、はよびのトリアリルシアヌレートが熱分離性成めとして生成し、かつこれらの一ののビーク面積比が次の不够式を満たし、

(ここで [1], [2], [3], [4] および

(5) はそれぞれ熱分解成分の, ②, ③, ④およびのに提及する熱分解ガスクロマトグラムのピー

ク固収を放わす。〕

かっ球硬化ボリフェーレンメーテル設部組織的かっこのアムにより11つで11時間が関したときのクロロボルム部出事から決略されるクロロボルムの田性は、フェーレンエーテル総額は成後の超がないに、11回職実以上の超過路の関係のフェーレンエーテルを関係のできた。11回職実以上の超過路ので、カリロケーでは、110円リルイングインアフートをよび/米バストリプリル//ソファートをおびことを特徴とすに、110円リル//ソファートをおびことを特徴とす

る限化ポリフェニレンエーテル対路協政的。
$$R_1$$
 $C_{11}R_1$ $C_{12}R_1$ $C_{11}R_1$ $C_{11}R_1$ $C_{11}R_1$

「ここで、R」、R」およびR」は各々数 立に水素原子、アリル基またはプロパルギル路で あり、R』~R』の少なくともこのは水素以外で

あり、かつR」~R(は周一でも異なっていても

() 優化性ポリフェーレンメーチル樹脂組織的名類 はとから成る優化性値合材料であって、質優化性 ポリフェーレンエーチル砂脂脂成物が、 (i)下記 一般式 (i) から実質的に確成される優化性ポリ フェーレンエーチル樹脂であって、状式で促進さ れるアリル離および/またはプロパルギル樹の甲 均優議録が I. 1キル%以上 1916年ル%以下である 観化性ポリンエーレンエーチル樹脂と

中均回被印

アリル協および/または プロパルギル菌の会モル数 × フェニル指の金キル数 (1) トリアリルインシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートを合着しており、はトリン・ルシアメレートとを合着しており、(1) と(1) との他や准备として (1)級分が31~41 超超%、(1)級分が2~46超超%トポることを管理とする現代性混合は料。

-3-

(式中、mは1または2の数数であり、丿′は一

(ここで、K」、K」 K」およびK。は各々替 立に水素原子、アリル路またはプロパルギル路 であり、K』 ~ K』の少なくとも1つは水素以外 であり、かっR』 ~ R』 は国一でも異なっていて で扱わされる単位を自むボリンュニレンエーナル 題であり、mが1のと自む、は水素原子を扱むし、 mが2のともな、は一分子中に2個のフェノール 在水酸部を持ち、フェノール柱水酸路のメルト位 およびパナ位に四合不活性な関放場を対する2官 特性フェノール化合物の残器のおよび/支たは、 アリル遊および/またはプロパルギル路で回復されたのを扱わし、Q、と結合した2つのボリンニ

6) 優化ボリフェーレンエーテル製脂組成物と基材とから成る配化設合材料であって、球硬化井リフェーレンエーテル樹脂製成物がクロホルル井油出性ボリフェーレンエーテル製脂製成的とのロホルム油出性ボリフェーレンエーテル製脂製成的とから成ってもり、かつ高分類がスクロマトブライーに、多1.1・ディルフェノール、の1.1・ディルフェノール、の1.1・ディルフェノール、の1.1・ディルフェノール、の1.1・ディルフェノール、の1.1・ディルフェノール、の1.1・ディルフェノール、もよびのトリンファンファートを表分がまたはトリアリルインシアファートを表分がまたはトリアリルンファールを分析生成がとして生成し、カンこれらの一ののビーク高度比が次の不等

(ここで (1), (2), (3), (4) および (5) はそれぞれ熱分解成分の, の, ⑤, ⑥ むよびのには聞する熱分解ガスクロマトグラムのビー

ク面徴を致わす。〕

13年間投化を対称をクロロホルムにより記むで 13年間が関することによって同られるクロロホルム自出性ポリフェーレンエーチル超距組成的の関が関硬化ポリフェーレンエーチル超距組成的を基体として1.11組四%以上5度超減以下であり、かつ数クロロホルム自出性ポリフェーレンエーテル指指組成的が次の一般式(ロ)で表わされる単位はよび、トリアリルインシファレートおよび/大さによりアリルシファレートなよび/大する現代はトリアリルシファレートを含むことを特徴とする現代はらば対。

$$R_1 \xrightarrow{\text{CH}_1 R_1} CH_2 R_1 \tag{U}$$

(ここで、R₁・R₁・R₁ はたびR₁ は色々強 位に水漿原子、アリル糖さたはプロパルギル間でもり、R₁ の少なくとも1つは水漿以外で

おり、かつR₁ ~R₄ は同一でも異なっていても

() 硬化ボリフェニレンエーチルは脂塩気的と基材とが始らされた硬化物の材料との関係とから成る関係であって、球硬化ボリフェーレンエーテル出脂塩酸のかクロロボルム指出性ボリフェーレンエーテル性脂塩酸のサクロロボルム指出性ボリフェーレンエーテル性脂塩の関係のサクロのボルムは出作ボリフェーレンエーテル性脂塩の地をから成ってもり、かつフェーア・の別・ギメルのエート・の別・ギメがアート、はメイのトリンリル・カン・ファレートは大びイまたはトリブリルンファレートが最分が生成的として生成し、かつこれらの一ののピーク問題比が次の不写具を繋だし、

| 10 ≤ 40 | Cこで (1), (2), (3), (4) および | 5) はそれぞれ配分解成分の. ②, ③, ⑤ ショよ

fのに成因する熱分解ガスクロマトグラムのビー |随数を致わす。] |かる数数値体金クロロホルムにより11でで11時間

6回することによって得られるクロロホルム協出を示してよってアーナル製品の政的の関が保険にポリフェーレンエーテル製品の政治を発揮して。11回番%以上の質響%以下であり、かつ減りコロホルは出出体ポリフェーレンエーテルは指数の時が次の一般式(II)で致わされる単位および、ドリアリルインシアフレートもよび/まれはトリアリルンアフレートを含むことを特徴とする語画

(ここで、R₁、 R₁・ R₁ およびR₄ は各々投 とに水素原子、プリル器またはプロパルギル器で ちり、R₁ の少なくとも1つは水葉以外で bり、かつR₁ ~ R₄ は同一でも異なっていても たい。)」